THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

Le titre de Docteur de l'Université
(Mention Sciences)

PAR

JEAN VOLANT

Licencié ès sciences

1re THÈSE. — ÉTUDE PAR SPECTROMÉTRIE INFRAROUGE D'ALUMINATES DE CALCIUM HYDRATÉS

2e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 25 Novembre 1966 devant la Commission d'examen.

M. G. CHAMPETIER *Président.*

Mlle M.L. JOSIEN
M. H. LAFUMA
M. L. HENRY
} *Examinateurs.*

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544317_0043

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie physique de l'Ecole supérieure de Physique et de Chimie. Que M. le Professeur G. EMSCHWILLER, qui m'a accueilli et guidé et dont l'aide a été pour moi inappréciable, soit assuré de ma très profonde gratitude.

M. le Professeur G. CHAMPETIER, Membre de l'Institut, a consenti à présider la Commission d'examen. Je l'en remercie sincèrement, ainsi que Mlle M.L. JOSIEN, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris et M. H. LAFUMA, Professeur au Conservatoire national des Arts et Métiers, qui ont bien voulu juger ce travail.

M. L. HENRY, Maître de recherches au C.N.R.S., m'a fait bénéficier de sa précieuse expérience de la spectrométrie infrarouge. M. C. TROYANOWSKY, Chef de travaux à l'E.S.P.C.I., m'a toujours prodigué ses conseils et m'a inlassablement soutenu. Je tiens à leur exprimer à tous deux toute ma reconnaissance.

C'est grâce à l'aide matérielle de la Société des Ciments LAFARGE que cette étude a pu être entreprise et menée à bien. J'en remercie vivement son Président, ainsi que MM. J. RIVES, R. RABOT et H. de SAINT-CHAMANT, qui m'ont toujours manifesté leur bienveillance.

Je désire également remercier Mme FAURIE, du Centre de recherches de La Jonchère, à qui je dois la préparation de tous les produits nécessaires à mon travail.

Enfin, il m'est agréable de dire combien l'amitié et la sympathie de mes camarades de laboratoire ont rendu ma tâche plus facile.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION.

CHAP. 1. - DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES SUR LES ALUMINATES DE CALCIUM HYDRATES.

1.1 - Stabilité des aluminates de calcium hydratés.

1.2 - Déshydratation des aluminates de calcium hydratés.

1.2.1. - Aluminate tricalcique.

1.2.2. - Aluminate monocalcique.

1.2.3. - Aluminate dicalcique.

1.2.4. - Aluminate tétracalcique.

1.2.5. - Monocarboaluminate.

1.3 - Sur la structure des aluminates de calcium hydratés.

1.3.1. - Aluminate tricalcique cubique.

1.3.2. - Aluminates dits hexagonaux.

CHAP. 2. - POSSIBILITES OFFERTES PAR LA SPECTROMETRIE INFRAROUGE.

2.1 - Généralités sur les fréquences des bandes d'absorption observées.

2.2 - Généralités sur l'intensité des bandes.

2.3 - Mesures utilisant la technique de la ligne de base.

2.4 - Relation entre les fréquences de vibration de valence des liaisons OH et OD.

2.5 - Evaluation du taux de deutériation.

CHAP. 3. - METHODES EXPERIMENTALES.

3.1 - Préparation des aluminates de calcium hydratés.

3.2 - Déshydratation.

3.3 - Deutériation.

3.3.1. - Techniques opératoires.

3.3.2. - Appareillages.

3.4 - Conditions générales de manipulation des échantillons.

3.5 - Préparation des échantillons pour études spectroscopiques.

3.5.1. - Choix d'une méthode.

3.5.2. - Mode opératoire.

3.5.3. - Avantages et inconvénients de la technique des pâtes.

3.5.4. - Spectromètres.

CHAP. 4. - SPECTRES INFRAROUGES DES ALUMINATES DE CA CIUM HYDRATES A DIVERS DEGRES D'HYDRATATI (domaine spectral 5000-1300 cm^{-1})

4.1 - Aluminate tricalcique.

4.2 - Aluminate tétracalcique.

4.3 - Aluminate dicalcique.

4.4 - Monocarboaluminate.

4.5 - Aluminate monocalcique.

4.6 - Bande des carbonates.

4.7 - Bande nouvelle apparaissant, par la déshydratati entre la bande de déformation de l'eau et la ban des carbonates (Bande N).

4.8 - Conclusions.

CHAP. 5. - SPECTRES INFRAROUGES DES ALUMINATES DE CALCIUM DEUTERIES. (domaine spectral 5000-1300 cm^{-1}).

5.1 - Aluminate tricalcique.

5.2 - Aluminate monocalcique.

5.3 - Aluminate dicalcique.

5.4 - Aluminate tétracalcique.

5.5 - Monocarboaluminate de calcium.

5.6 - « Bande N » et déshydratation des produits deutérié

5.7 - Conclusions.

CHAP. 6. - SPECTRES DES ALUMINATES DE CALCIUM ENTF 1300 ET 250 cm^{-1}.

6.1 - Vibrations intéressant les liaisons OH.

6.1.1. - Absorption commune à tous les aluminate

6.1.2. - Bandes particulières.

6.2 - Vibrations intéressant les liaisons métal-oxygène.

6.2.1. - Aluminate tricalcique.

6.2.2. - Aluminates dicalcique, tétracalcique et mon carboaluminate.

6.2.3. - Aluminate monocalcique.

6.3 - Conclusions.

CONCLUSION.

ANNEXE A - SPECTRES INFRAROUGES DE DIVERSES ALUMINE ET DE LA CHAUX.

A. 1 - Essais sur diverses alumines.

A. 1.1 - Gibbsite ou hydrargillite.

A. 1.2 - Boehmite.

A. 1.3 - Diaspore.

A. 1.4 - Activalum S_1.

A. 1.5 - Gel à pseudo-boehmite.

A. 1.6 - Gammagel U_1.

A. 2 - Essais sur la chaux.

A. 2.1 - Oxyde de calcium.

A. 2.2 - Hydroxyde de calcium.

ANNEXE B - ACTION DE COMPOSES ORGANIQUES SUR LES ALUMINATES DE CALCIUM.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.

UNIV. LEIDEN BIBL.

Étude par spectrométrie infrarouge d'aluminates de calcium hydratés

INTRODUCTION

Le présent travail est relatif à l'étude, par spectrométrie infrarouge, de divers aluminates de calcium hydratés. Les recherches ont porté sur les composés suivants :

— aluminate monocalcique : $CaO, Al_2O_3, 10 H_2O$
— aluminate dicalcique : $2 CaO, Al_2O_3, 8 H_2O$
— aluminate tricalcique : $3 CaO, Al_2O_3, 6 H_2O$
— aluminate tétracalcique : $4 CaO, Al_2O_3, 13 H_2O$

ainsi que sur un dérivé carbonaté, couramment désigné sous le nom de monocarboaluminate de calcium hydraté, savoir :

$3 CaO, Al_2O_3, CaCO_3, 11 H_2O$.

Tous ces composés sont synthétiques. Seul est connu à l'état naturel un aluminate tétracalcique hydraté, légèrement carbonaté ; c'est l'hydrocalumite, étudiée par TILLEY, MEGAW et HEY (58).

Les nombres de molécules d'eau indiqués ci-dessus correspondent approximativement à l'état d'hydratation usuel à la température ordinaire ; en fait, la teneur en eau peut varier quelque peu d'une préparation à l'autre.

Les connaissances sur les structures de tous ces corps sont encore incomplètes. L'aluminate tricalcique est le seul dont la structure cristallographique ait été entièrement déterminée.

Le but de cette étude a été de rechercher quelles informations les méthodes de spectrométrie infrarouge apportent sur la constitution de tous ces solides. Tout d'abord, elles fournissent des précisions sur les liaisons oxygène-hydrogène, et, par là, permettent de déterminer le rôle de l'eau. Celle-ci peut se trouver chimiquement combinée sous forme d'hydroxydes ou subsister, sous des formes diverses, à l'état moléculaire. Par ailleurs, des données utiles peuvent être tirées de la connaissance des fréquences de vibration des groupements métal-oxygène.

Les produits étudiés ont été soumis à deux types de traitements :

— déshydratation isotherme à la température ambiante.
— deutériation par échange avec de la vapeur d'eau lourde.

Dans les deux cas, les variations des spectres ont été suivies en fonction du degré de déshydratation ou du taux de deutériation. Le cas de l'aluminate tricalcique est particulier ; du fait qu'il ne subit, à la température ordinaire, ni déshydratation, ni deutériation, il a fallu faire la synthèse de l'aluminate tricalcique deutérié.

Le premier chapitre de ce mémoire est consacré à des données bibliographiques sur les aluminates de calcium hydratés. Le deuxième chapitre concerne les possibilités offertes par la spectrométrie infrarouge. Les conditions et techniques expérimentales sont décrites dans le troisième chapitre. Dans les quatrième et cinquième chapitres sont réunis les résultats obtenus dans le domaine spectral s'étendant de 5 000 à 1 300 cm^{-1}, d'abord par déshydratation, puis par deutériation. Les résultats obtenus dans le domaine spectral 1 300-250 cm^{-1} font l'objet du chapitre 6. Ces résultats sont discutés chapitre par chapitre et résumés dans des conclusions.

CHAPITRE 1

DONNÉES BIBLIOGRAPHIQUES SUR LES ALUMINATES DE CALCIUM HYDRATÉS

L'aluminate tricalcique cristallise dans le système cubique (7, 11, 24, 30, 36, 57, 61, 64). Les autres aluminates sont habituellement désignés sous le nom « d'aluminates hexagonaux » sans que cela implique nécessairement leur appartenance au système hexagonal.

On représente ordinairement les différents aluminates de façon schématique, conformément à un usage courant dans l'industrie des liants hydrauliques, en utilisant les abréviations suivantes :

$$C = CaO,\ A = Al_2O_3,\ H = H_2O$$

Les formules abrégées sont ainsi :

CAH_{10}, C_2AH_8, C_3AH_6, C_4AH_{13}, $C_3ACaCO_3H_{11}$.

Les méthodes de préparation seront précisées au chapitre 3. Avant de passer en revue l'état des connaissances sur la déshydratation des aluminates et leur structure, il est utile de donner un bref aperçu sur leur stabilité.

1.1 - Stabilité des aluminates de calcium hydratés.

L'étude des conditions de stabilité des aluminates de calcium hydratés et de leurs domaines d'existence a fait l'objet de nombreux travaux relatifs aux équilibres susceptibles de s'établir dans le système Chaux-Alumine-Eau, à différentes températures.

En 1938, BESSEY et LEA (5) ont dressé un diagramme représentatif de ce système à 25 °C ; on y observe une courbe délimitant le domaine de stabilité de l'aluminate tricalcique et un domaine où se situent des courbes correspondant à des équilibres métastables intéressant les aluminates hexagonaux.

L'étude du système à 20-21 °C a été reprise par différents auteurs (19, 62) et des diagrammes plus détaillés ont été proposés ; on y trouve des courbes d'équilibre, stable ou métastable, pour les aluminates C_3AH_6, C_2AH_8 et C_4AH_{13}, mais aucune relative à CAH_{10}.

Les travaux effectués à plus basse température, à 1 °C (16) ou à 5 °C (14), ont fait apparaître, pour la première fois, l'existence d'une courbe d'équilibre métastable pour CAH_{10}, et même la possibilité d'existence d'un domaine de stabilité de CAH_{10} vis-à-vis de C_3AH_6. Il faut mentionner l'absence de toute courbe d'équilibre stable de C_3AH_6 à 1 °C.

A 21 °C les aluminates métastables C_2AH_8 et C_4AH_{13} se transforment directement en C_3AH_6 cubique, alors que cette transformation ne se produit pas à 5 °C (14).

On a reconnu depuis l'existence d'une courbe d'équilibre métastable de CAH_{10} à 21 °C (47).

Au total, le tracé du diagramme d'équilibre Chaux-Alumine-Eau, à la température ordinaire, n'est pas encore établi de façon définitive ; des imprécisions subsistent, qui semblent tenir, en particulier, à l'extrême lenteur de certaines réactions et à l'hétérogénéité de certaines phases ; c'est ainsi que des examens au microscope électronique ont révélé, tout récemment, l'existence dans CAH_{10} de deux phases, l'une cristalline et l'autre considérée comme amorphe (17).

Il nous suffit de retenir de ces études que, à la température ordinaire, seuls l'aluminate tricalcique C_3AH_6 et la gibbsite $Al(OH)_3$ sont thermodynamiquement stables, que les aluminates « hexagonaux » sont métastables, mais que leur évolution est lente vers la formation finale des deux phases stables.

Il faut signaler que tous les aluminates de calcium hydratés sont extrêmement sensibles à l'action de l'anhydride carbonique de sorte qu'il est très difficile d'éviter toute trace de carbonatation. Ce fait a été à l'origine d'interprétations erronées : c'est ainsi que certains auteurs ont admis l'existence d'un aluminate tricalcique « hexagonal » à 12 H_2O jusqu'à ce qu'il eût été reconnu qu'il s'agissait du monocarboaluminate de calcium hydraté (49). Aussi bien SCHIPPA (53) a-t-il signalé l'intérêt présenté par l'étude du système Chaux-Alumine-Anhydride carbonique-Eau, auquel participe le monocarboaluminate.

En résumé, les aluminates de calcium hydratés sont susceptibles d'évoluer du fait de leur métastabilité et de s'altérer en raison de la possibilité de carbonatation.

1.2 - Déshydratation des aluminates de calcium hydratés.

Une partie de l'eau contenue dans les aluminates de calcium hydratés est liée peu énergiquement de sorte que ces composés peuvent se déshydrater aisément par chauffage modéré, par séjour sous pression réduite, ou par abaissement de la pression de vapeur de l'eau en présence d'agents déshydratants.

Nous allons examiner séparément le comportement de chacun des aluminates en signalant la mise en évidence éventuelle de l'existence d'hydrates inférieurs.

1.2.1. - Aluminate tricalcique.

Bornons-nous à rappeler qu'il ne peut être déshydraté à la température ordinaire ; il ne commence à perdre de l'eau qu'à partir de 200 °C environ (5, 17, 34, 36, 42). Cependant cet aluminate pourrait fixer une très faible quantité d'eau par adsorption superficielle (34).

1.2.2. - Aluminate monocalcique.

L'étude de la déshydratation n'a pas permis de mettre en évidence l'existence d'hydrates inférieurs définis (12, 33, 34, 41). Il semble que ce corps existe cristallisé sous la seule forme à $(10 \pm x)$ H_2O. En effet, aux degrés hygrométriques élevés, il est possible de dépasser 10 H_2O, sans modification du spectre de rayons X (33). De même ce spectre ne change pas lorsqu'une déshydratation douce (15, 41, 54) conduit à CAH_7. Cela paraît indiquer que ces trois molécules d'eau ne sont pas combinées sous forme d'hydroxydes.

La déshydratation plus poussée, menée sous pression réduite à 20 °C, conduit rapidement à un produit amorphe aux rayons X, sans que la structure de la partie cristalline paraisse se modifier au cours de la transformation. Inversement, la réhydratation du produit amorphe par la vapeur d'eau non saturante redonne le produit cristallisé initial (33).

Jusqu'à une composition $CAH_{3,5}$, il semble qu'on élimine uniquement de l'eau présente sous forme moléculaire (34).

La déshydratation thermique (12) recoupe ces résultats : à 100 °C, on obtient un composé de formule CAH_4. Lorsque le séjour à 100-105 °C est prolongé pendant 48 heures, on aboutit (41) à un produit amorphe.

L'analogie entre les diagrammes de rayons X de CAH_{10}, C_2AH_8 et C_4AH_{13}, admise par certains auteurs (12, 46) a été contestée par d'autres (28).

En ce qui concerne la surface spécifique, celle de l'aluminate monocalcique (déterminée par la technique B.E.T.) augmente considérablement quand le degré d'hydratation diminue. Il n'en est pas de même pour les autres aluminates (33).

1.2.3. - Aluminate dicalcique.

Ce composé, séché après préparation dans des atmosphères dont l'humidité relative est comprise entre 81 et 90 %, donne des produits dont la formule varie de $C_2AH_{8,1}$ à $C_2AH_{8,7}$ (12). On obtient C_2AH_8 par séchage en présence d'une solution saturée de chlorure d'ammonium, opération qui n'affecte pas sensiblement la maille cristalline (16).

Quand la déshydratation est effectuée à 17 °C, par abaissement progressif du degré hygrométrique, il apparaît (5) que C_2AH_8 est stable entre 50 et 90 % d'humidité relative et que le stade ultime de la déshydratation est C_2AH_5.

L'aluminate dicalcique C_2AH_8 est polymorphe et, selon JONES et ROBERTS (29, 51), existerait sous trois formes α_1, α_2 et β, α_2 étant la seule structure stable et les deux autres structures étant instables ou désordonnées (29). En revanche, BUTTLER et CARLSON (12, 16) sont moins affirmatifs ; il semble qu'il y aurait au moins deux variétés et que chacune d'elles puisse se présenter sous plusieurs aspects (12).

L'existence de quatre degrés d'hydratation caractéristiques à 9, 8, 6 et 5 H_2O a été établie par LAVANANT (33, 34). Le passage de 8 à 6 H_2O est strictement réversible et se produit très rapidement (en moins d'une heure dans certains cas) ; C_2AH_6 a un spectre de rayons X nettement différent de celui de C_2AH_8, lequel montre une diminution du seul paramètre c de la maille. Cela laisse supposer que l'eau ainsi chassée n'est présente que sous forme de couches faiblement liées (16). On aurait affaire à des liaisons ion-dipôle ou à des liaisons hydrogène (34).

Selon LAVANANT (34) le composé à 5 H_2O constituerait la limite de la déshydratation réversible à la température ordinaire et l'eau éliminée quand on passe de C_2AH_6 à C_2AH_5 serait zéolitique. L'eau que l'on peut fixer sur C_2AH_8 pour aboutir à C_2AH_9 serait également zéolitique.

Certains auteurs (34, 51, 52) ont mis l'accent sur l'altération irréversible de la structure, consécutive à une déshydratation en dessous de 5 H_2O. Par ailleurs, la phase à 5 H_2O obtenue à basse température à partir de C_2AH_8, peut se réhydrater en phase vapeur, mais, par chauffage ou vieillissement, elle évolue vers une autre phase qui possède un spectre de rayons X différent et qui est incapable de refixer de l'eau en phase vapeur (34).

1.2.4. - Aluminate tétracalcique.

La phase réellement présente dans le système Chaux-Alumine-Eau est un aluminate tétracalcique fortement hydraté contenant 19 molécules d'eau. La déshydratation jusqu'à C_4AH_{13} s'effectuerait par perte d'une couche de six molécules d'eau du réseau cristallin (29, 51). La réhydratation est très lente et incomplète, même en atmosphère à 100 % d'humidité relative (21, 51).

Plusieurs auteurs (2, 5, 19, 29, 51) ont admis l'existence de deux formes, α et β, pour l'hydrate à 13 H_2O, jusqu'à ce qu'il eût été reconnu qu'il s'agissait, en fait, de formes cristallines appartenant respectivement aux hydrates à 13 et 12 H_2O (1, 34).

Si, en atmosphère sensiblement saturée, l'aluminate tétracalcique semble contenir 13 molécules d'eau, il perd très facilement une molécule d'eau à température ordinaire pour donner C_4AH_{12} (5). Le séchage sur du chlorure de calcium ou de la soude aboutit à la perte de deux molécules d'eau et un séchage plus poussé sur de l'anhydride phosphorique réduit la teneur en eau à sept molécules. Le spectre de rayons X de ce dernier hydrate indique une certaine dislocation du réseau cristallin. Cependant les deux hydrates à 7 et 11 H_2O se réhydratent facilement en C_4AH_{13} par séjour dans une atmosphère à 81 % d'humidité relative (51).

Aux degrés d'hydratation 13, 11 et 7 H_2O mentionnés généralement dans la littérature (12, 20, 51), il convient d'ajouter l'hydrate à 12 H_2O dont l'existence a été récemment établie (1, 34). Selon LAVANANT (34) l'aluminate tétracalcique contiendrait de l'eau adsorbée ou zéolitique au-delà de 13 H_2O et de l'eau moléculaire entre 13 et 9 ou 7 H_2O. Il se pourrait que l'eau comprise entre les degrés d'hydratation 9 et 7 H_2O soit de nature zéolitique. Les résultats obtenus permettent de penser que l'eau responsable des degrés d'hydratation à 13, 12, 11 H_2O, du moins, est liée stoechiométriquement à la structure sans que la liaison soit cependant très solide : liaison ion-dipôle du type des hydrates réversibles ou peut-être liaison hydrogène dans l'hypothèse d'une

structure feuilletée. Toutefois on peut conclure qu'il ne s'agit ni d'eau d'adsorption, ni d'eau fortement liée à la structure par covalence de coordination ; il ne s'agit pas non plus d'eau zéolitique.

Existe-t-il une phase stable entre les composés hydratés à 11 et 7 H_2O ? Dans l'affirmative, le degré d'hydratation le plus probable serait 9 H_2O ; cet hydrate peut manifester une certaine stabilité, du moins sous forme d'un alcoolate décrit par LAVANANT et BARRET (34, 35).

Tant que la déshydratation n'a pas été poussée en dessous de C_4AH_7, la réhydratation reste possible. Au-delà, il n'est possible d'obtenir qu'une réhydratation très partielle (4). LAVANANT a montré qu'un séjour prolongé à des températures supérieures à 40 °C de l'hydrate à 7 H_2O se traduit par une diminution progressive de la possibilité d'hydratation réversible (34).

On peut penser que la structure de C_4AH_{13} est analogue à certaines structures feuilletées comme celle de la montmorillonite, les molécules d'eau ou de méthanol s'insérant entre les couches octaédriques (4).

1.2.5. - Monocarboaluminate.

La déshydratation à température ordinaire sous vide phosphorique s'effectue très lentement (17).

On trouve dans la littérature très peu de données sur la déshydratation de ce produit. TURRIZIANI et SCHIPPA (60) ont chauffé le monocarboaluminate jusqu'à 800 °C environ. Ils observent que les échantillons ainsi déshydratés, abandonnés à l'air, réabsorbent lentement de l'eau : ceux qui ont été chauffés seulement jusqu'à 500 °C donnent de nouveau, à l'examen aux rayons X, le spectre du monocarboaluminate. Cela laisse supposer que la maille cristalline de l'hydrate est préservée durant la déshydratation et jusqu'à cette température de 500 °C.

1.3 - Sur la structure des aluminates de calcium hydratés.

La structure des aluminates de calcium hydratés a fait l'objet d'hypothèses et d'interprétations variées, plus spécialement dans le but de mettre en évidence les fonctions de l'eau qui peut être ou non chimiquement transformée sous forme d'hydroxydes par action sur les oxydes métalliques de calcium ou d'aluminium. Il a été considéré le plus souvent que de l'eau se combine à raison de trois molécules par molécule d'alumine Al_2O_3 et d'une molécule par molécule de chaux CaO, conformément aux équations de réaction :

$$Al_2O_3 + 3\,H_2O \rightarrow 2\,Al(OH)_3$$

$$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$$

ces hydroxydes d'aluminium et de calcium apparaissant susceptibles de se combiner pour donner des composés de coordination. Il ne semble pas contestable qu'il en soit effectivement ainsi dans le cas de l'aluminate tricalcique. Pour les autres aluminates, c'est un point qui n'a pas toujours été admis et il a même été considéré que les hydroxydes d'aluminium et de calcium pourraient conserver une certaine indépendance.

1.3.1. - Aluminate tricalcique cubique.

La structure de l'aluminate tricalcique est celle sur laquelle on possède actuellement les informations les plus précises. On doit penser que les hydroxydes d'aluminium et de calcium se trouvent combinés conformément à l'équation suivante :

$$2\,Al(OH)_3 + 3\,Ca(OH)_2 \rightarrow Ca_3[Al(OH)_6]_2$$

Une telle formule de constitution a été proposée par divers auteurs, entre autres BUSSEM (11), TRAVERS (59), BARRET et GRANGE (3).

La structure cristalline a été étudiée, en 1941, par FLINT, Mc MURDIE et WELLS (24), qui ont été conduits à admettre que l'aluminate tricalcique, de symétrie cubique centrée, s'apparenterait aux grenats et dériverait de la grossularite 3 CaO, Al_2O_3, 3 SiO_2, par substitution de 2 H_2O à chaque SiO_2 ; on aurait ainsi affaire à un hydrogrenat.

Plus récemment (1964), WEISS, GRANDJEAN et PAVIN (61) ont établi que la structure de l'aluminate tricalcique peut être décrite comme un assemblage tridimensionnel d'anions $[Al(OH)_6]^{3-}$ reliés entre eux par des cations Ca^{2+}. Dans cette structure, les cations Al^{3+} sont entourés par six ions OH^- disposés octaédriquement, mais les octaèdres sont légèrement déformés du fait de l'existence de liaisons hydrogène ; les distances interatomiques seraient respectivement égales à 1,920 Å entre atomes d'aluminium et d'oxygène, 2,624 et 2,805 Å entre atomes d'oxygène voisins dans ces octaèdres. D'autre part, l'ion Ca^{2+} est entouré par huit ions OH^- distribués par rapport à lui suivant une sorte de cube déformé ; les distances interatomiques seraient respectivement égales à 2,474 et 2,522 Å entre atomes de calcium et d'oxygène, 2,624, 3,083, 3,009 et 3,053 Å entre atomes d'oxygène voisins dans ce cube déformé. Cubes et octaèdres auraient une arête commune, de sorte que les ions aluminium et calcium seraient situés à faible distance les uns des autres et exerceraient entre eux des actions électrostatiques importantes.

En ayant recours à la résonance magnétique nucléaire et à la diffraction neutronique, COHEN-ADDAD, DUCROS, DURIF, BERTAUT et DELAPALME (18) ont réussi à déterminer les positions des atomes d'hydrogène, mais les valeurs données par eux pour les distances interatomiques O-O, Al-O et Ca-O diffèrent de celles trouvées par WEISS et ses collaborateurs.

1.3.2. - Aluminates dits hexagonaux.

Les connaissances sont beaucoup plus incertaines en ce qui concerne la structure des aluminates dits hexagonaux, dont l'étude radiocristallographique se borne encore à la détermination des dimensions des mailles.

Compte tenu de ce que les aluminates de calcium dits hexagonaux présentent entre eux certaines parentés, BRANDENBERGER (6) a été conduit à proposer un type commun de structure. Dans tous ces composés, l'alumine et la chaux seraient présentes sous forme d'hydroxydes ; l'hydroxyde de calcium $Ca(OH)_2$ et l'hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$ se présenteraient sous forme de couches cristallines alternées de symétrie hexagonale, séparées par des couches d'eau de nature dite zéolitique ; c'est cette eau qui serait susceptible d'être éliminée par déshydratation à 100 °C. De la sorte, tous les aluminates pourraient être représentés au moyen de la formule générale :

$$m\,Ca(OH)_2,\ n\,Al(OH)_3,\ p\,H_2O$$

oit, pour les différents aluminates :

– aluminate monocalcique : $Ca(OH)_2$, 2 $Al(OH)_3$, 6 H_2O
– aluminate dicalcique : 2 $Ca(OH)_2$, 2 $Al(OH)_3$, 3 H_2O
– aluminate tétracalcique : 4 $Ca(OH)_2$, 2 $Al(OH)_3$, 6 H_2O

L'aluminate tricalcique lui-même pourrait être représenté omme suit :

– aluminate tricalcique : 3 $Ca(OH)_2$, 2 $Al(OH)_3$

ans présence d'eau non chimiquement combinée sous forme 'hydroxydes.

Tandis que, pour BRANDENBERGER, l'alumine et la chaux onserveraient ainsi leur individualité dans les aluminates de cal- ium, d'autres auteurs ont imaginé des structures en couches dans esquelles interviendraient des substitutions d'ions. Aussi bien, ès 1933, FORSEN (25) avait-il signalé que les aluminates de alcium hydratés seraient assimilables à des complexes dans les- uels l'aluminium pourrait avoir la coordinence 4 ou la coordi- ence 6 et le calcium la coordinence 2 ou la coordinence 4.

TILLEY, MEGAW et HEY (58), à l'occasion de travaux sur hydrocalumite, ont suggéré, pour l'aluminate tétracalcique, l'exis- ence de couches de chaux dans lesquelles un ion calcium sur trois erait remplacé par une molécule d'eau, tandis que les ions alu- inium d'une part, les hydroxyles et les molécules d'eau restants 'autre part, seraient disposés entre ces couches. LEA (36) a pro- osé, de même, pour l'aluminate dicalcique et pour l'aluminate étracalcique, des structures en couches où des molécules d'eau endraient la place d'ions calcium. Mais BUTTLER, DENT GLASSER t TAYLOR (13), après étude détaillée des paramètres cristallins, nt exclu la possibilité de remplacement d'ions calcium par des olécules d'eau, jugées par eux trop encombrantes.

C'est à BUTTLER (12) qu'on doit les vues les plus complètes ur la structure des aluminates dits hexagonaux. Il s'est appuyé ur le fait que, dans la maille sensiblement hexagonale, l'axe *a*, éterminé pour l'aluminate dicalcique, l'aluminate tétracalcique et hydrocalumite, a une valeur intermédiaire entre celles qu'on rouve pour la gibbsite et pour la chaux. Il a ainsi pensé à un ompromis en ce qui concerne la couche octaédrique, imaginant existence d'une couche mixte d'hydroxydes qui contiendrait deux ons calcium pour un ion aluminium et six hydroxyles, avec un eptième hydroxyle situé en dehors, pour compenser la charge upplémentaire due au remplacement d'un ion calcium par un ion luminium ; la composition de cette couche serait ainsi :

$[Ca_2Al(OH)_7]$

C'est ce que BUTTLER appelle « couche A ».

L'aluminate tétracalcique serait constitué par de telles couches A alternant avec des couches d'eau, une molécule d'eau correspondant à chaque ion calcium ou aluminium, soit au total :

$[Ca_2Al(OH)_7]$ 3 H_2O

a perte d'eau moléculaire à 100 °C conduisant à la composition :

$[Ca_2Al(OH)_7]$

BUTTLER et ses collaborateurs (13) ont précisé, par la suite, que l'élément structural n'aurait que l'épaisseur d'une couche octaédrique. Les groupes octaédriques, dans lesquels l'aluminium ou le calcium se situeraient au centre de l'octaèdre et les hydroxyles aux six sommets, auraient en commun un hydroxyle de façon à former une couche contenant à la fois des ions calcium et aluminium. Les couches de ce type alterneraient avec celles contenant les OH^- et les molécules d'eau associées. Toujours selon ces auteurs, l'empilement serait complexe, de sorte que la structure véritable ne se répéterait qu'après un grand nombre de couches, ce qui permettrait l'existence de polytypes.

D'après BUTTLER, les OH^- situés en dehors des couches octaédriques A seraient susceptibles d'être remplacés par divers anions ; en particulier, dans le monocarboaluminate, tous ces OH^- extérieurs seraient remplacés par des ions CO_3^{2-} .

La couche A se retrouverait, selon BUTTLER, dans l'aluminate dicalcique, en alternance avec des couches du type gibbsite, mais de composition $CaAl_2(OH)_8$, et il y aurait un nombre égal de couches d'eau. La composition globale serait ainsi :

$[Ca_2Al_2(OH)_{10}]$ 3 H_2O

la perte d'eau moléculaire à 100° C conduisant à la composition :

$[Ca_2Al_2(OH)_{10}]$

Cependant, JONES (28) a proposé pour l'aluminate dicalcique un autre modèle structural, dérivé lui aussi du modèle valable pour l'aluminate tétracalcique. Comme BUTTLER l'avait d'ailleurs pressenti, il suffirait d'associer aux couches A une molécule d'alumine $Al(OH)_3$ et l'on aurait, pour la disposition des couches, l'une des trois représentations suivantes :

$[Ca_2Al(OH)_6]$ $[Al(OH)_4 . 3\ H_2O]$
ou $[Ca_2Al(OH)_6]$ $[Al(OH)_4]$ $[3\ H_2O]$
ou $[Ca_2Al(OH)_6]$ $[(OH) . 3\ H_2O]$ $[Al(OH)_3]$

Enfin, BUTTLER a proposé aussi une description détaillée de la structure de l'aluminate monocalcique. Selon lui, il se pourrait que cet aluminate se compose de couches octaédriques $CaAl_2(OH)_8$, analogues à celles invoquées déjà par lui pour l'aluminate dicalcique ; ces couches seraient séparées ici par deux couches d'eau, à raison pour chacune, d'une molécule d'eau pour chaque cation calcium ou aluminium. La composition globale serait ainsi :

$[CaAl_2(OH)_8]$ 6 H_2O

Toutefois, BUTTLER a envisagé aussi l'hypothèse selon laquelle cet aluminate pourrait être constitué de couches de gibbsite contenant de l'eau moléculaire, séparées par des couches contenant des ions calcium, des hydroxyles et des molécules d'eau. Dans ce dernier cas, le motif structural $[CaAl_2(OH)_8]$ 6 H_2O devrait être placé dans une maille de hauteur double, ce qui offrirait beaucoup plus d'espace aux molécules d'eau situées dans, ou entre, les couches.

Les derniers en date, BARRET et GRANGE (3) ont proposé, pour les aluminates de calcium hydratés, des formules destinées à faire ressortir, autant que possible, les modes de liaison, de façon à rendre compte des résultats de leurs études thermogravimétriques, cinétiques et radiocristallographiques, effectuées avec LAVANANT (34), sur les degrés d'hydratation successifs, et en tenant compte aussi des résultats obtenus, à l'aide de diverses méthodes, par d'autres auteurs, en particulier des premiers résultats d'études par spectrométrie infrarouge d'EMSCHWILLER, HENRY, RABOT et MOUNIER (22). Dans ces formules, les auteurs écrivent entre crochets la partie de l'édifice dans laquelle l'eau est chimiquement

engagée, c'est-à-dire qui ne peut être déshydratée à la température ambiante même sous un vide poussé et qui, à plus haute température, peut être le siège d'une transformation généralement irréversible. A l'extérieur des crochets, sont placées les molécules d'eau d'hydratation réversible dans l'ordre de leur stabilité décroissante, ainsi que les molécules d'eau de nature zéolitique et d'adsorption, dont le départ n'entraîne pas une transformation cristalline de la phase solide, ce qui est indiqué par un astérisque Les formules suggérées sont les suivantes :

— Aluminate tétracalcique :

$$[Ca_4[Al(OH)_6OH]_2]\ (H_2O)_4 \,.\, H_2O \,.\, H_2O \,.\, (H_2O)^*_x$$

— Aluminate dicalcique :

$$[Ca_2Al(OH)_6Al(OH)_4]\ H_2O^* \,.\, 2\ H_2O \,.\, (H_2O)^*_x$$

— Aluminate monocalcique :

$$[Ca[AlO(OH)_2]_2]\ 2\ H_2O \,.\, (6+x)\ H_2O^*$$

Les formules ainsi proposées pour les aluminates téträ- et dicalciques ne sont pas sans rappeler celles de BUTTLER ou de JONES. En particulier, tout l'aluminium serait hexacoordonné dans l'aluminate tétracalcique, tandis qu'il y aurait aussi de l'aluminium de coordinence 4 dans l'aluminate dicalcique. Par contre la représentation apparaît différente pour l'aluminate monocalcique, puisque, dans la partie entre crochets, on ne trouve que quatre hydroxyles, au lieu de huit dans la formule de BUTTLER soit deux molécules d'eau chimiquement combinées au lieu de quatre ; cependant, BARRET et GRANGE reconnaissent qu'un doute subsisterait sur le nombre de molécules d'eau chimiquement combinées sous forme d'hydroxydes dans l'aluminate monocalcique.

Il apparaît, en définitive, que les structures des aluminates dits hexagonaux et de l'aluminate tricalcique se différencient par deux caractères fondamentaux. L'aluminate tricalcique a une structure cubique compacte, tandis que les autres aluminates présentent une structure par couches. D'autre part, dans la structure stratifiée de ces derniers, il y a place pour des molécules d'eau dont une partie seulement se trouve chimiquement engagée dans des hydroxydes.

CHAPITRE 2

POSSIBILITÉS OFFERTES PAR LA SPECTROMÉTRIE INFRAROUGE

2.1 - Généralités sur les fréquences des bandes d'absorption observées.

Dans la région comprise entre 4 000 et 1 500 cm^{-1}, les bandes que nous avons observées concernent principalement les hydroxyles.

Nous distinguerons d'abord les vibrations de « valence OH » dans la région de 3 300 cm^{-1}. Ces vibrations sont celles des atomes d'hydrogène le long du lien valenciel OH, aussi bien dans le cas des hydroxyles métalliques que dans le cas des molécules d'eau.

Ce type de mouvement n'intéresse que très peu les autres atomes de l'édifice moléculaire sur lequel sont fixés les hydroxyles. Il en résulte que sa fréquence ne dépend pas de façon appréciable de la géométrie de cet édifice ni de la masse des atomes qui le constituent. Le fait que l'on observe diverses valeurs pour les fréquences des mouvements de valence des hydroxyles a une autre signification : ces fréquences dépendent des propriétés électroniques des hydroxyles et de la nature des liaisons hydrogène dans lesquelles ils sont éventuellement engagés.

Les autres bandes des hydroxyles ne sont pas aussi faciles à identifier et la substitution isotopique du deutérium à l'hydrogène est généralement nécessaire pour les mettre en évidence.

La bande de déformation de l'eau vers 1 640 cm^{-1} (6,1 μ) fait exception, elle est connue depuis longtemps. Dès 1908, COBLENTZ indiquait comment on pouvait reconnaître dans les minéraux si l'on avait affaire à des molécules d'eau (il existe alors une bande d'absorption caractéristique vers 1 640 cm^{-1}) ou à des hydroxyles (dans ce cas on n'observe pas cette bande) (37).

Nous venons d'indiquer que la substitution du deutérium à l'hydrogène permet de repérer les fréquences d'absorption correspondant aux mouvements des hydroxyles métalliques, puisque ces fréquences y sont très sensibles. Par là même elle permet de repérer les fréquences correspondant aux groupements oxydes métalliques, qui au contraire sont très peu influencées par la substitution. Leur attribution à un mode de vibration demeure cependant délicate puisque d'une part ces modes ne correspondent généralement pas à des mouvements simples et que d'autre part certains sont couplés avec les fréquences propres de l'édifice cristallin.

On sait très peu de chose sur les fréquences des édifices cristallins des corps que nous avons étudiés. Ces fréquences propres mettent en jeu les forces coulombiennes qui s'exercent entre les ions et les forces des liaisons hydrogène. Pour étudier ces fréquences, il nous aurait fallu des cristaux de dimensions importantes et nous aurions eu besoin de faire des examens en lumière polarisée et à très basse température.

2.2 - Généralités sur l'intensité des bandes.

Nous avons souvent été amenés à attacher de l'importance à de petites différences entre des spectres d'échantillons de poudres ou à comparer, sur un même spectre, l'intensité de deux bandes.

Cette double exigence implique, dans le cas où les échantillons sont des poudres, un certain nombre de précautions techniques pour la préparation des cuves d'absorption et certains contrôles effectués sur les spectres eux-mêmes.

Dans la pratique, on est conduit à vérifier qu'une suspension de poudre se comporte comme une solution ; c'est pourquoi, pour rappeler les quelques généralités sur les lois de l'absorption dont nous avons besoin, il est suffisant de traiter du cas des solutions liquides.

a) Désignons par $(i_o)_\nu$ l'intensité d'un rayonnement monochromatique dont le nombre d'onde est ν (en cm^{-1}). Après avoir traversé une épaisseur l (*fig. 1*) d'un milieu contenant une concentration C_A de molécules absorbantes A, l'énergie absorbée est $(i_a)_\nu$ et l'énergie transmise à travers l'échantillon est :

(1) $$(i_t)_\nu = (i_o)_\nu - (i_a)_\nu$$

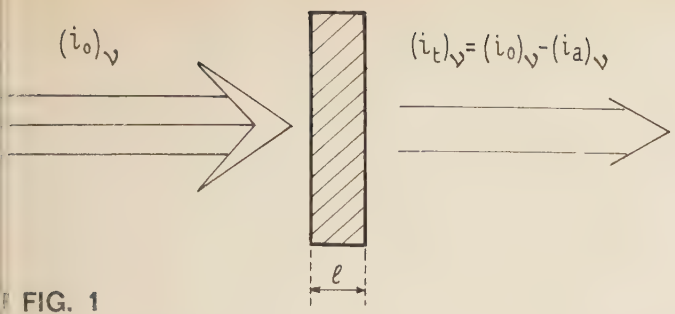


FIG. 1

Cette énergie transmise est donnée par la loi de BEER-LAMBERT :

(2) $$(i_t)_\nu = (i_o)_\nu \exp\ (-l\,C_A(k_A)_\nu)$$

D'où l'on tire :

(3) $$(k_A)_\nu = \frac{1}{l\,C_A}\ \mathrm{Log}\ \left(\frac{i_o}{i_t}\right)_\nu$$

Le coefficient d'absorption $(k_A)_\nu$ ainsi défini est une grandeur caractéristique du corps étudié A.

Si l'épaisseur l est exprimée en centimètres et la concentration C_A en moles par litre, on appelle d'ordinaire le coefficient $(k_A)_\nu$ coefficient d'absorption moléculaire (*).

Dans la pratique on utilise le plus souvent le coefficient d'extinction moléculaire :

(4) $$(\varepsilon_A)_\nu = \frac{1}{l\,C_A}\ \log_{10}\left(\frac{i_o}{i_t}\right)_\nu = 0{,}434\ (k_A)_\nu$$

b) Toutefois le spectrographe ne permet pas de connaître la vraie forme des bandes d'absorption et l'on doit se contenter de coefficients apparents.

Sans analyser dans le détail les effets de la fonction d'appareil sur la forme des bandes d'absorption enregistrées (50) on doit se souvenir que ces effets sont moins marqués :

— si la largeur de la fonction d'appareil est petite par rapport à la largeur de la bande d'absorption (on aura soin de conserver la même fente aussi fine que possible ou le même programme de fente fine pour toutes les mesures nécessaires à un dosage) ;

— si l'on a soin de ne pas utiliser des concentrations de composés donnant des densités optiques trop grandes (on évitera les densités optiques supérieures à 0,7, c'est-à-dire les coefficients d'extinction supérieurs à 0,3).

En désignant par $(I_o)_\nu$ et $(I_t)_\nu$ les intensités apparentes des rayonnements incidents et transmis (*fig. 2*), on définira les coefficients d'absorption apparents $(K_A)_\nu$ et les coefficients d'extinction moléculaires apparents $(E_A)_\nu$ par les relations :

(5) $$\mathrm{Log}\ \left(\frac{I_o}{I_t}\right)_\nu = l\,C_A(K_A)_\nu$$

(6) $$\log_{10}\left(\frac{I_o}{I_t}\right)_\nu = l\,C_A(E_A)_\nu$$

(7) $$(E_A)_\nu = 0{,}434\ (K_A)_\nu$$

* $\mathrm{Log}\left(\frac{i_o}{i_t}\right)_\nu = l\,C_A(k_A)_\nu$ est généralement désigné comme l'absorbance ou la densité optique.

Les coefficients $(K_A)_\nu$ et $(E_A)_\nu$ dépendent de l et de C_A tandis que les coefficients $(k_A)_\nu$ et $(\varepsilon_A)_\nu$ sont indépendants de ces grandeurs.

Toutefois, si l'on a eu soin de choisir de bonnes conditions expérimentales, $(K_A)_\nu$ et $(E_A)_\nu$ sont peu sensibles à C_A et l.

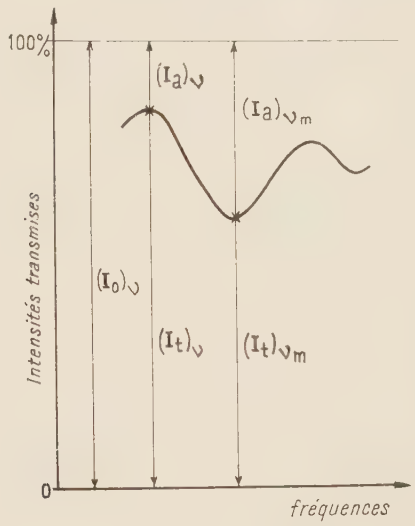


FIG. 2

2.3 - Mesures utilisant la technique de la ligne de base.

Les échantillons que nous avons examinés présentent de faibles bandes dues aux corps utilisés pour préparer les pâtes et surtout ils diffusent considérablement le rayonnement.

Ces difficultés sont surmontées au mieux en utilisant la technique dite de la « ligne de base » dont nous allons rapidement justifier le principe.

Considérons (*fig. 3*) l'énergie transmise $(I_t)_{\nu_1}$ d'un composé à la fréquence ν_1 à laquelle les autres constituants absorbent le moins possible. La loi de BEER-LAMBERT s'écrit pour cette fréquence :

(8) $$(I_t)_{\nu_1} = (I_o)_{\nu_1} \exp\ (-l\,C_A(K_A)_{\nu_1})$$

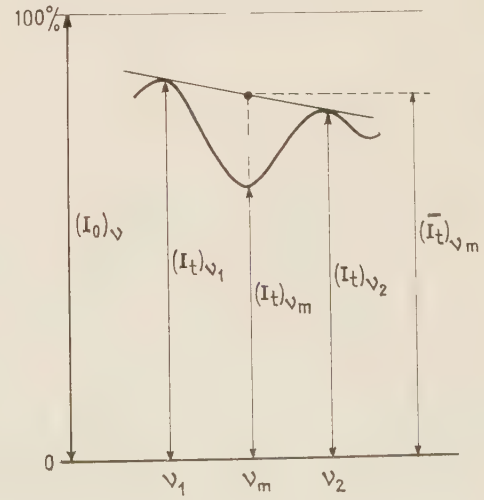


FIG. 3

et pour la fréquence ν_m au maximum d'absorption :

(9) $$(I_t)_{\nu_m} = (I_o)_{\nu_m} \exp\ (-l\,C_A(K_A)_{\nu_m})$$

la division de (8) par (9) donne :

(10)

$$\frac{1}{l\,C_A}\left[\ \mathrm{Log}\ \frac{(I_t)_{\nu_1}}{(I_t)_{\nu_m}} + \mathrm{Log}\ \frac{(I_o)_{\nu_m}}{(I_o)_{\nu_1}}\ \right] = (K_A)_{\nu_m} - (K_A)_{\nu_1}$$

En général $(I_o)_{\nu_1} = (I_o)_{\nu_m}$ et l'on a :

(11) $$\frac{1}{l\,C_A}\ \mathrm{Log}\ \frac{(I_t)_{\nu_1}}{(I_t)_{\nu_m}} = (K_A)_{\nu_m} - (K_A)_{\nu_1}$$

On peut par conséquent définir un nouveau coefficient $(K_A)_{\nu_m} - (K_A)_{\nu_1}$ dont la détermination expérimentale par la mesure de $\dfrac{(I_t)_{\nu_1}}{(I_t)_{\nu_m}}$ permet de doser le composé A dans un mélange.

Dans la pratique on choisit deux fréquences ν_1 et ν_2 pour lesquelles la préparation est peu absorbante.

La droite passant par les points de coordonnées $(I_t)_{\nu_1}$ et $(I_t)_{\nu_2}$ sur le spectre enregistré rencontre la droite d'abscisse ν_m au point d'ordonnée :

(12) $$(\bar{I}_t)_{\nu_m} = \frac{(I_t)_{\nu_2} - (I_t)_{\nu_1}}{\nu_2 - \nu_1}\ (\nu_m - \nu_1) + (I_t)_{\nu_1}$$

$(\bar{I}_t)_{\nu_m}$ est le $(I_o)_\nu$ de nos mesures. Cette quantité est utilisée pour définir un coefficient $(\bar{K}_A)_\nu$ qui sert aux évaluations quantitatives (ou un coefficient $(\bar{E}_A)_\nu = 0{,}434\ (\bar{K}_A)_\nu$). La quantité Log $\left(\dfrac{\bar{I}_t}{I_t}\right)_\nu$ ainsi que la densité optique croissent linéairement en chaque point du spectre (donc pour chaque valeur particulière de $(\bar{K}_A)_\nu$) comme le produit $l\,C_A$. Dans le cas des pâtes on ne connaît ni l, ni C_A, mais on peut vérifier la qualité du spectre en mesurant pour différentes fréquences le rapport des densités optiques mesurées pour deux épaisseurs de l'échantillon. Ce rapport doit rester constant en tout point du spectre ; il est égal au rapport des épaisseurs dans la mesure où la pâte n'est pas « essorée ». Ce rapport ne serait pas constant si les grains étaient de dimensions trop importantes, si l'épaisseur n'était pas suffisamment constante ou si la pâte était hétérogène.

2.4 - Relation entre les fréquences de vibration de valence des liaisons OH et OD.

Lorsque le groupement OH est remplacé par le groupement OD, la fréquence de vibration de OD est alors abaissée d'un certain rapport que l'on calcule comme suit.

La fréquence de vibration du vibrateur harmonique OH, supposé isolé, est égale à :

(13) $$\nu_{OH} = \frac{1}{2\,\pi}\left(\frac{f_{OH}}{\mu_{OH}}\right)^{1/2}$$

où μ_{OH} représente la masse réduite du groupe OH et f_{OH} la constante de force de valence. f_{OH} a la même valeur pour un atome d'hydrogène et un atome de deutérium ; en effet la substitution isotopique ne modifie pas les forces existant entre atomes, mais seulement les facteurs dans lesquels interviennent les masses des atomes.

La fréquence du vibrateur OD est donc égale à :

(14) $$\nu_{OD} = \frac{1}{2\,\pi}\left(\frac{f_{OD}}{\mu_{OD}}\right)^{1/2}$$

Des relations (13) et (14) on tire :

(15) $$\frac{\nu_{OH}}{\nu_{OD}} = \left(\frac{\mu_{OD}}{\mu_{OH}}\right)^{1/2} = \left(\frac{17}{9}\right)^{1/2} \simeq 1{,}37$$

En réalité on ne trouvera pas exactement cette valeur. En effet nous avons supposé que le vibrateur OH (ou OD) est isolé du reste de l'édifice cristallin, ce qui n'est pas rigoureusement vrai. Par ailleurs, dans un calcul rigoureux, il faudrait tenir compte de l'anharmonicité de la vibration. Nous verrons par la suite (Chapitre 5) que le rapport est expérimentalement voisin de 1,35. On trouve un rapport également voisin de 1,35 pour les fréquences de déformation angulaire.

2.5 - Evaluation du taux de deutériation.

Pour évaluer le taux de deutériation, on calcule les densités optiques des bandes de valence des OH et des OD ; mais il faut tenir compte de ce que le coefficient d'absorption spécifique d'une bande correspondant à la vibration de valence des OH est différent du coefficient d'absorption spécifique d'une bande correspondant à la vibration de valence des OD.

L'intensité d'absorption d'une bande est définie par le coefficient d'absorption intégré :

(16) $$A = \int_{\text{bande}} (k_A)_\nu \cdot d\nu$$

Le coefficient A est lié à la variation du moment dipolaire M de la molécule au cours de la vibration par la relation :

(17) $$A = \frac{N\,\pi\,g}{3\,c}\left(\frac{\delta M}{\delta Q}\right)^2_o$$

où N est le nombre d'Avogadro, c la vitesse de la lumière, Q la coordonnée normale associée à la vibration de fréquence fondamentale ν. g désigne le degré de dégénérescence de la vibration considérée ; dans le cas particulier de la vibration de valence d'un hydroxyle : $g = 1$.

Cette formule suppose que l'on considère un oscillateur harmonique et que le moment dipolaire varie linéairement avec les coordonnées de déplacement des atomes à partir de leur configuration d'équilibre. Dans le cas de la vibration d'un hydroxyle, on a calculé avec une approximation suffisante, qu'on pouvait ne considérer que le seul allongement du lien valenciel OH. Dans ce cas :

(18) $$A_{OH} = \frac{N\,\pi}{3\,c} \cdot \frac{e^2}{\mu_{OH}}$$

où e représente la charge effective de la liaison OH.

Dans le cas d'un hydroxyle OD :

(19) $$A_{OD} = \frac{N\,\pi\,e^2}{3\,c\,\mu_{OD}}$$

soit :

(20) $$\frac{A_{OH}}{A_{OD}} = \frac{\mu_{OD}}{\mu_{OH}} = \frac{17}{9}$$

Pour l'évaluation du taux de deutériation, nous nous borne-

ons toutefois à multiplier par $\frac{17}{9}$ la valeur trouvée pour la quantité $\log \left(\frac{\bar{I}_t}{I_t}\right)_{\nu_m}$ de la bande de valence des OD ; soit D_{OD} la valeur ainsi obtenue. Si D_{OH} représente la valeur correspondante pour la bande de valence des OH, le taux de deutériation sera exprimé par la relation :

$$T = \frac{D_{OD}}{D_{OH}+D_{OD}} \cdot 100 \qquad (21)$$

Dans le cas où les taux de deutériation ne sont pas très élevés, la bande de valence des OD chevauche la bande voisine de valence des OH. Il faut donc tenir compte de l'absorption supplémentaire apportée par la contribution de la bande de valence des OH.

CHAPITRE 3

MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

3.1 - Préparation des aluminates de calcium hydratés.

Tous les produits que nous avons étudiés nous ont été fournis par le Centre de Recherches des Ciments LAFARGE. Les aluminates de calcium hydratés peuvent être obtenus à partir d'aluminates de calcium anhydres ou de ciments alumineux. En fait, on est parti d'un ciment alumineux spécial (Secar 250) composé exclusivement d'aluminate monocalcique et de dialuminate monocalcique anhydres. Après agitation de ce ciment dans de l'eau, puis filtration, il se forme des solutions plus ou moins concentrées d'aluminate monocalcique. On précipite par refroidissement ou addition de quantités variables de chaux ou d'eau de chaux ; selon la température, le temps de cristallisation, les quantités de réactifs, on obtient l'un ou l'autre des aluminates.

Les modes opératoires ont été, en principe, ceux décrits par divers auteurs (9, 29, 41, 60) ; toutefois des précisions ou des modifications importantes ont été apportées à certains d'entre eux. Les précautions les plus grandes ont été prises pour obtenir des produits aussi bien définis que possible. Pour diminuer les risques de contamination par l'anhydride carbonique atmosphérique, toutes les manipulations ont été effectuées sous courant d'azote (azote R de l'Air Liquide, pratiquement exempt d'anhydride carbonique) ; de plus l'eau utilisée était dégazée.

Les modes de séchage ordinairement préconisés impliquent le plus souvent une dessiccation jusqu'à poids constant sur chlorure de calcium, ou anhydride phosphorique, ou encore en présence de solutions saturées qui maintiennent une hygrométrie donnée dans une enceinte fermée ; cette dernière méthode est longue et peut conduire à des hétérogénéités de teneur en eau. On a préféré sécher par lavages à l'acétone, puis à l'éther. Les teneurs en eau ont pu différer quelque peu de celles indiquées par les formules globales.

Les compositions des produits ont été déterminées par analyse chimique, la chaux et l'alumine étant dosées par complexométrie au moyen d'EDTA, l'eau par perte de poids à la calcination, l'anhydride carbonique par dégagement à l'état gazeux sous l'action d'acide chlorhydrique. En général le rapport moléculaire chaux/alumine trouvé correspond à la composition de l'aluminate représenté par la formule, avec une précision de l'ordre de 1 %.

Par ailleurs les produits obtenus ont été contrôlés par radiocristallographie ; les spectres de rayons X correspondaient bien à ceux publiés dans la littérature.

Les produits qui nous ont été remis ont été parfois considérés comme exempts de carbonates, car on ne décelait pas la production d'anhydride carbonique par voie chimique ; en fait, ainsi qu'il sera montré dans le chapitre suivant, la présence de carbonates se manifeste de façon très sensible en spectrométrie infrarouge ; malgré toutes les précautions prises, les spectres des échantillons ont toujours présenté la bande des carbonates dans la région de 1 400 cm^{-1} (7,15 μ).

Les produits ont été conservés en tubes scellés, sous atmosphère d'azote, dans un réfrigérateur à une température voisine de 3 °C, de façon à éviter toute évolution chimique.

3.2 - Déshydratation.

Les produits de départ, c'est-à-dire ceux obtenus au degré d'hydratation usuel, ont été soumis à une déshydratation progressive par séjour à froid (température inférieure à 20 °C) plus ou moins prolongé, dans une enceinte sous basse pression (de l'ordre de 1 à 2 mm de mercure), en présence d'anhydride phosphorique. Une telle méthode était préférable à toute déshydratation par chauffage qui aurait risqué de provoquer une évolution chimique des produits étudiés vers l'aluminate tricalcique.

La durée des déshydratations a été variable et a pu atteindre jusqu'à plusieurs mois. De la sorte, il a été possible d'obtenir toute une gamme d'échantillons de degrés d'hydratation variables. Nous avons ainsi disposé d'échantillons dont les teneurs en eau exprimées en molécules d'eau par molécule d'alumine, ont été les suivantes :

— *aluminate monocalcique :* 10,5 - 9,6 - 9,0 - 8,7 - 8,4 - 8,1 - 7,0 - 6,0 - 4,9 - 4,0 - 3,8 - 2,7 - 2,3.

— *aluminate dicalcique :* 8,3 - 7,4 - 7,0 - 6,0 - 4,8 - 4,5 - 4,3.

— *aluminate tétracalcique :* 13,2 - 13,0 - 12,7 - 12,5 - 12,0 - 11,0 - 10,0 - 9,0 - 8,9 - 8,1 - 7,7 - 7,2 - 7,1 - 6,7.

— *monocarboaluminate :* 11,7 - 11,0 - 10,7 - 10,1 - 9,0 - 8,0 - 7,3 - 6,5 - 6,2.

Les teneurs les plus faibles correspondent, en fait, sensiblement aux stades ultimes des déshydratations effectuées à la température ordinaire.

Voici, à titre indicatif, quelques résultats relatifs à l'influence du temps sur les taux de déshydratation. Avec l'aluminate monocalcique, on aboutit à la composition $CAH_{4,6}$ après environ 18 heures de déshydratation, mais il faut respectivement un et deux mois pour arriver à $CAH_{2,7}$ et $CAH_{2,3}$. Pour l'aluminate dicalcique, on atteint la composition $C_2AH_{5,6}$ au bout de trois heures ; par contre, il faut un mois pour passer de $C_2AH_{4,8}$ à $C_2AH_{4,5}$. Pour l'aluminate tétracalcique, on parvient en six jours à la composition $C_4AH_{7,7}$. Pour le monocarboaluminate, il a fallu cinq mois pour en arriver à la composition $C_3ACaCO_3H_{6,2}$. De façon générale, la déshydratation, assez rapide au début, se ralentit

considérablement par la suite, surtout lorsqu'on se rapproche des stades ultimes.

Pour des durées de déshydratation trop prolongées, il faut se méfier de transformations possibles des produits ; bien que le départ d'eau soit effectué dans des conditions douces, à la température ordinaire, il n'est pas certain, en effet, que ne puisse se produire une altération des structures lorsqu'on atteint les produits les moins hydratés. C'est une des raisons qui nous ont conduits à recourir à une autre technique d'étude, celle de la deutériation.

3.3 - Deutériation.

3.3.1. - Techniques opératoires.

La deutériation peut être effectuée soit en phase liquide, soit en phase gazeuse. Les essais en phase liquide ont fourni des produits pâteux dont il était malaisé de séparer l'eau lourde en excès. Le mieux est de procéder aux échanges en mettant l'échantillon étudié en présence de vapeur d'eau lourde.

Toutes ces deutériations ont été réalisées à la température du laboratoire. Pour éliminer tout risque de condensation et être ainsi certain que l'échange H_2O-D_2O se faisait uniquement entre gaz et solide, la vapeur d'eau lourde était maintenue non saturante. Dans la plupart des expériences l'humidité relative a été maintenue à 84 % environ par emploi d'une solution saturée de bromure de potassium dans l'eau lourde. Quelques essais ont été réalisés avec une humidité relative soit plus faible (environ 35 %), soit plus forte (environ 98 %) en utilisant de l'eau lourde saturée respectivement par de l'anhydride chromique ou du sulfate de cuivre. Les différents sels étaient préalablement séchés à l'étuve ou au four à moufle, de manière à éliminer toute trace éventuelle d'eau légère. La deutériation imposait, en effet, de choisir des sels ne renfermant pas d'atomes d'hydrogène qui auraient pu s'échanger par la suite avec des atomes de deutérium de l'eau lourde.

L'eau lourde utilisée, en provenance du C.E.A., titrait 99,75 % en D_2O.

Dans la majorité des cas, les produits de départ ont été broyés et tamisés de façon à obtenir des grains de dimensions inférieures à 35 microns. En effet, pour être mieux en mesure de tirer quelque parti des résultats relatifs aux vitesses des réactions d'échange, il était bon d'opérer avec des produits de granulométrie déterminée.

Il a été fait appel à deux types de techniques. La première assurait un contact permanent plus ou moins prolongé (les durées allant de quelques minutes à plusieurs mois) entre le produit et la vapeur d'eau lourde ; il y avait ainsi enrichissement progressif de l'atmosphère en vapeur d'eau légère au fur et à mesure que l'échange progressait. Dans la seconde la phase gazeuse était constamment renouvelée grâce à des pompages rapides, durant quelques secondes, effectués à intervalles de temps réguliers au moyen d'une pompe à palettes ; on assurait ainsi l'élimination périodique de la vapeur d'eau légère libérée par l'échange. Cette dernière technique a conduit le plus souvent à des deutériations beaucoup plus rapides du fait qu'elle facilite l'accès de la vapeur d'eau lourde aux surfaces libérées de la présence d'eau légère.

3.3.2. - Appareillages.

Au cours d'essais préliminaires différents appareillages ont été expérimentés ; en particulier, on avait tenté de mettre au point un système thermostaté permettant de réaliser, à température contrôlée, les échanges entre le solide et la vapeur d'eau lourde. Mais il est apparu, en fin de compte, qu'il y avait avantage à recourir à des dispositifs plus simples.

Pour les essais sans renouvellement de l'atmosphère, il a suffi d'utiliser tout simplement des appareils du type « dessiccateur à vide », de dimensions très réduites (*fig. 4*). A l'intérieur, on disposait côte à côte la substance à étudier, en général de l'ordre de quelques dizaines de milligrammes, introduite dans une petite boîte à tare, et environ un centimètre cube d'eau lourde, saturée du sel approprié, contenue dans un petit cristallisoir. Etant donnée la fragilité des produits que l'on conservait en boîte à gants pendant toute la durée des manipulations, les échantillons n'étaient, en principe, pas pesés. On abandonnait alors l'échantillon à la deutériation, à la température ambiante.

Lorsqu'on désirait renouveler l'atmosphère, le dessiccateur était placé pendant quelques secondes sous une pression de l'ordre du millimètre de mercure.

D'autre part, un appareil a été réalisé, permettant de ne faire le vide qu'au-dessus de l'échantillon, en isolant ce dernier de la vapeur d'eau lourde ; le dispositif est représenté sur la *figure 5*. Réalisé en verre Pyrex, il comporte deux tubes. Dans le tube A

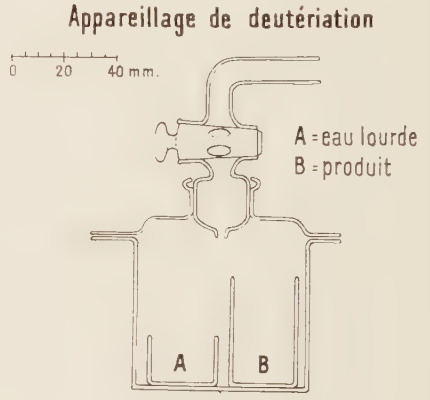


FIG. 4 Procédé continu

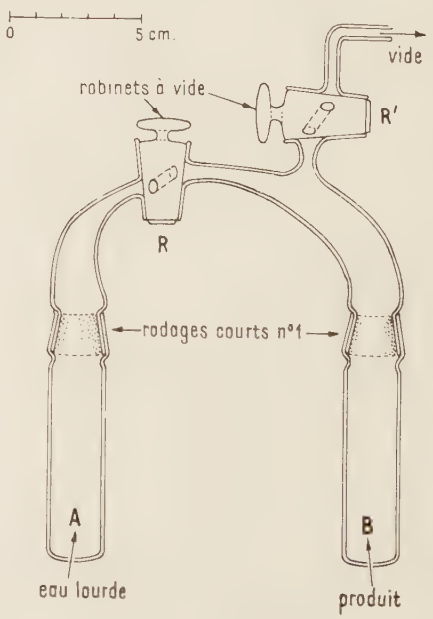


FIG. 5 Procédé discontinu

on introduit l'eau lourde et dans le tube B le produit étudié. Lors d'un essai de deutériation les deux tubes demeurent en communication (robinet R ouvert et robinet R' fermé) ; pendant les pompages le robinet R est fermé et le robinet R' ouvert. Le tube B a été éventuellement remplacé par une petite fiole conique, à fond bombé, pour répartir le produit sur une plus grande surface.

3.4 - Conditions générales de manipulation des échantillons.

Les aluminates de calcium hydratés étant très sensibles à l'action de la vapeur d'eau et de l'anhydride carbonique, leur manipulation exige des précautions particulières destinées à éviter toute altération. D'autre part, l'utilisation d'eau lourde nécessite une atmosphère exempte de vapeur d'eau légère, pour éviter tout échange entre atomes d'hydrogène et de deutérium. Aussi bien, toutes les manipulations des échantillons ont-elles été effectuées dans une boîte à gants.

En toute rigueur, le mieux aurait été de travailler en atmosphère à humidité contrôlée, de telle sorte que les taux d'humidité correspondent aux tensions d'équilibre des hydrates étudiés ; cela eût été généralement fort malaisé et nous avons choisi de manipuler en atmosphère exempte d'eau. On encourait ainsi le risque de déshydrater en partie les aluminates les plus hydratés ; cela a été effectivement constaté au cours de certaines opérations lentes, telles que broyages ou tamisages. En revanche, aucune déshydratation appréciable ne s'est manifestée au cours des prélèvements qui ne nécessitent que des manipulations rapides (quelques secondes). Nous nous sommes efforcés de toujours abréger au maximum la durée de toutes ces manipulations.

La boîte à gants utilisée (volume voisin de 500 litres) était munie d'un sas latéral d'un volume approximatif de 30 litres ; l'étanchéité des portes du sas était assurée par des joints gonflables, commandés par une pédale hydraulique, et remplis d'éthylène glycol. Certaines modifications ont dû être apportées à la boîte à gants qui nous avait été livrée ; en particulier toutes les parties constituées par du plexiglas, notamment la face avant, ont dû être remplacées par du chlorure de polyvinyle transparent, le plexiglas manifestant une certaine tendance à fixer ou à relâcher de l'eau. Des dispositifs convenables ont été aménagés pour permettre de faire le vide dans les appareils introduits dans la boîte à gants.

L'atmosphère de la boîte était maintenue sèche au moyen d'anhydride phosphorique, exempte d'anhydride carbonique par de la chaux sodée. La boîte était purgée par un courant d'azote ; nous n'avons pas utilisé l'azote R qui renferme des traces d'eau et qu'il aurait été nécessaire de dessécher au préalable ; il a paru préférable de recourir à l'évaporation d'azote liquide pour éliminer pratiquement toute présence de vapeur d'eau.

Après chaque ouverture du sas, pour l'introduction de tout matériel (soigneusement nettoyé et séché) et des produits servant aux expériences, il était procédé à un balayage au moyen d'un volume d'azote correspondant à environ trente fois celui du sas.

Un robinet en verre Pyrex à trois voies permettait de purger, soit en même temps la boîte et le sas, soit uniquement le sas.

Des contrôles des teneurs en eau et en anhydride carbonique étaient effectués périodiquement sur l'azote sortant de la boîte à gants : un très léger voile dû à la condensation de vapeur d'eau a toujours été observé dans le piège plongeant dans de l'azote liquide ; par contre on n'a jamais décelé la moindre trace d'anhydride carbonique par barbotage dans de l'eau de chaux.

3.5 - Préparation des échantillons pour études spectroscopiques.

3.5.1. - Choix d'une méthode.

L'étude par spectrométrie infrarouge de produits pulvérulents nécessite leur dispersion préalable dans des milieux appropriés ne présentant eux-mêmes, en principe, aucune absorption dans le domaine spectral intéressé.

Un procédé courant consiste à disperser le produit dans des pastilles de bromure de potassium. Le bromure de potassium est transparent jusqu'à 400 cm^{-1} (25 microns), alors que les huiles utilisées pour effectuer des pâtes avec les poudres étudiées présentent des bandes d'absorption. Cette technique a en outre l'avantage de se prêter à des déterminations quantitatives. Cependant, des essais préliminaires nous ont montré qu'il était préférable, en la circonstance, d'y renoncer, car les résultats risquaient d'être viciés pour les raisons suivantes.

D'abord, nous avons constaté que les bandes OH des aluminates les plus hydratés étaient modifiées quand ces produits étaient examinés en dispersion dans du bromure de potassium. Ces modifications montraient qu'il y avait réaction entre le bromure de potassium et les aluminates avec lesquels nous avons effectué des essais.

D'autre part, pour obtenir une pastille bien transparente, il est recommandé de faire le vide dans le pot de pastillage pendant la compression, pour éviter des inclusions de bulles d'air qui provoqueraient, par la suite, des diffusions lumineuses parasites. Mais le pompage risque de provoquer une déshydratation partielle des aluminates, de telle sorte qu'un doute subsisterait sur la composition réelle du produit soumis à l'examen spectroscopique.

Enfin, il est assez difficile de mettre en œuvre du bromure de potassium pulvérisé rigoureusement exempt d'eau ; les bandes de l'eau apportée par le bromure de potassium viennent ainsi se superposer à celles des produits étudiés. C'est ainsi que MAJUMDAR et ROY (43) ont publié, pour l'aluminate tricalcique hydraté, un spectre d'absorption différent de celui que nous avons établi ; on y observe une large bande supplémentaire qui doit être due à de l'eau apportée par le bromure de potassium.

Ces diverses raisons nous ont conduits à abandonner l'emploi du bromure de potassium pour recourir à la technique des pâtes.

Nous avons fait choix, comme dispersants, de paraffines et de polytrifluorochloroéthylènes. Ces huiles halogénées sont pratiquement transparentes entre 5 000 et 1 300 cm^{-1}, avec toutefois deux faibles bandes d'absorption vers 2 900 et 2 250 cm^{-1} ; elles absorbent fortement au-delà (voir *fig.* 6). Les paraffines possèdent des bandes d'absorption gênantes entre 3 000 et 2 600 cm^{-1}, entre 1 500 et 1 300 cm^{-1}, et dans la région de 720 cm^{-1} (voir *fig.* 7), mais n'absorbent pas entre 700 et 200 cm^{-1}. Au total, nous avons ainsi étudié les spectres des aluminates de 5 000 à 250 cm^{-1}, voire 200 cm^{-1} pour quelques produits. Nous avons donc utilisé les huiles halogénées pour les études spectrales dans le domaine s'étendant entre 5 000 et 1 300 cm^{-1}, les paraffines pour l'exploration du domaine s'étendant en dessous de 1 300 cm^{-1}.*

Notons que le fait que les indices de réfraction de ces huiles soient assez voisins de ceux des aluminates étudiés a permis de restreindre l'importance des phénomènes de diffusion.

3.5.2. - Mode opératoire.

La préparation des échantillons pour l'examen spectral est délicate, car elle doit satisfaire aux exigences suivantes :

---

* Sur les spectres, les bandes dues aux dispersants employés (huiles halogénées ou paraffines) seront signalées par un astérisque (*).

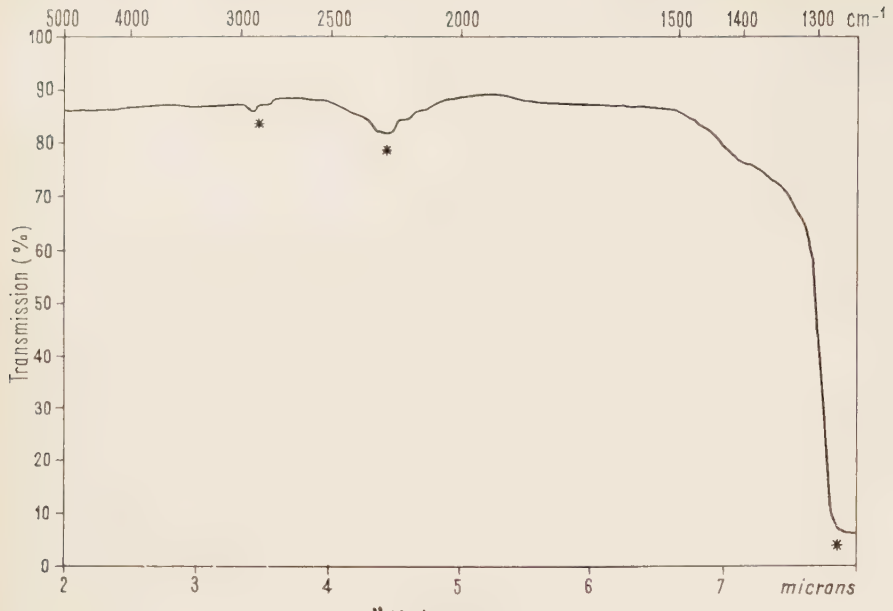


FIG. 6

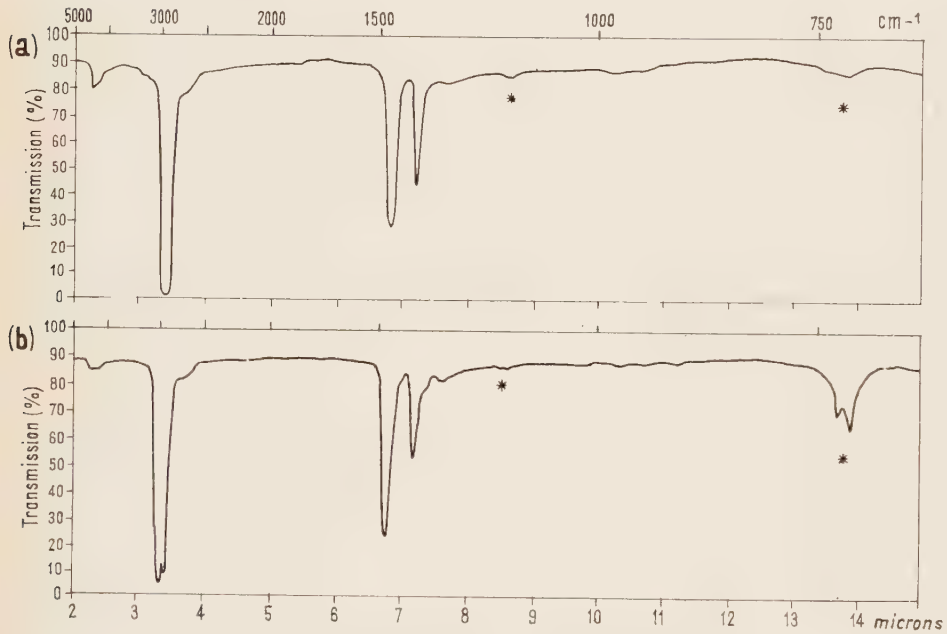


FIG. 7 (a) Huile de paraffine (b) Vaseline

Il est nécessaire, pour obtenir des résultats satisfaisants et reproductibles, d'opérer sur un produit bien broyé, dont les particules les plus grosses ont été éliminées et d'utiliser des lames de bonne planéité. Le liquide dans lequel sont dispersés les grains doit les mouiller parfaitement. D'autre part, on a été amené à examiner une même préparation sous plusieurs épaisseurs ; pour diminuer progressivement l'épaisseur, il faut presser doucement les deux lames qui enserrent la préparation, tout en les faisant lentement tourner l'une par rapport à l'autre ; il ne faut pas, au cours de cette opération, que le liquide dispersant soit exprimé de façon préférentielle, ce qui modifierait le rapport entre les masses de produit et d'huile.

Le produit est donc broyé en présence d'une petite quantité d'huile fluide, soit de l'huile de paraffine, soit de l'huile fluorée (« l'Halocarbon » de la firme « Halocarbon Products Corp. ») qui assure un bon mouillage des grains. On communique ensuite au mélange la viscosité nécessaire, pour éviter l'essorage de la pâte, en y ajoutant, selon les cas, soit de la vaseline, soit de l'huile « KEL F n° 10 » de Saint-Gobain. On a ainsi la possibilité de travailler initialement sur un échantillon relativement épais, dont on peut ensuite réduire à volonté l'épaisseur.

Cette technique a permis d'obtenir des résultats contrôlables, car il a été possible de vérifier systématiquement la constance du rapport des densités optiques de deux bandes arbitraires, pour les diverses épaisseurs. C'est ainsi, par exemple, que pour les spectres de l'aluminate monocalcique $CAH_{9,6}$ correspondant à trois épaisseurs différentes, on a trouvé pour la bande de valence des OH et la bande de déformation de l'eau, des rapports de densités optiques respectivement égaux à 12,3 - 12,7 - 12,7, donc sensiblement constants.

— grains de produit assez fins et pâte homogène, afin que la répartition des grains de matière absorbante dans la pâte se rapproche le plus possible de la répartition des molécules dans un solvant. Sinon la loi de BEER ne serait pas applicable et il serait impossible de comparer les intensités relatives des bandes d'absorption sur un même spectre ;

— épaisseur constante de l'échantillon sur toute sa surface ;

— grains orientés au hasard, car s'il y a une orientation privilégiée des grains par rapport à l'un de leurs axes cristallographiques, l'intensité de certaines bandes variera avec l'orientation de l'échantillon.

3.5.3. - Avantages et inconvénients de la technique des pâtes.

Par cette technique, l'échantillon examiné est protégé de l'air atmosphérique ; ainsi il ne risque pas de se carbonater et le degré d'hydratation ou de deutériation ne peut varier.

L'inconvénient majeur de cette technique par rapport à celle du pastillage est qu'elle ne permet pas des déterminations quantitatives. En effet, il n'est pratiquement pas possible de connaître la quantité de produit présent dans la pâte, pas plus que l'épaisseur. Il aurait fallu pouvoir recourir à l'emploi d'un « étalon interne », mais nous n'avons pu en trouver un qui convienne ; le carbonate de calcium, couramment employé comme étalon interne

est inutilisable ici, car les aluminates de calcium renferment toujours quelque peu de carbonates, en quantité variable et mal connue.

Néanmoins nous avons pu réussir parfois à obtenir certains résultats à peu près quantitatifs, par exemple pour la détermination des taux de deutériation (voir chapitre 5).

3.5.4. - Spectromètres.

Les spectres ont été obtenus en utilisant :

— un spectromètre PERKIN-ELMER à double faisceau, modèle 21, équipé d'un prisme de chlorure de sodium pour le domaine compris entre 5 000 et 650 cm^{-1} ou équipé d'un prisme de bromure de césium pour le domaine compris entre 750 et 260 cm^{-1}. En dessous de 330 cm^{-1} l'absorption par la vapeur d'eau atmosphérique devient intense et il n'y a plus alors assez d'énergie transmise pour permettre des enregistrements corrects. Nous avons remédié à cet inconvénient en rendant l'appareil le plus étanche possible et en le purgeant par une circulation d'azote. Nous avons pu ainsi obtenir des spectres reproductibles ;

— un spectromètre PERKIN-ELMER, modèle 225*, équipé de deux réseaux, l'un à 150 traits par millimètre pour le domaine compris entre 5 000 et 1 000 cm^{-1}, l'autre à 30 traits par millimètre pour le domaine compris entre 1 000 et 200 cm^{-1} ; par ailleurs, le spectromètre est muni d'un prisme prémonochromateur en bromure de potassium pour le domaine compris entre 5 000 et 410 cm^{-1} et d'un filtre de 410 à 200 cm^{-1}. Cet appareil a également été utilisé pour les enregistrements en dessous de 700 cm^{-1}. Le problème de l'absorption par la vapeur d'eau atmosphérique, aux basses fréquences, ne se pose plus du fait que le compartiment où se trouve l'échantillon est hermétiquement clos et que tout l'appareil est purgé par une circulation d'air sec. Toutefois, bien que le spectromètre soit équipé d'un système de refroidissement, il règne dans le compartiment échantillon une température voisine de 40 °C. De ce fait, il y a eu des difficultés pour maintenir constante l'épaisseur des préparations lors de l'enregistrement des spectres ; en effet, à cette température la viscosité des paraffines est abaissée et la pâte devient alors très fluide. Par ailleurs, on pouvait craindre une transformation chimique des aluminates par suite de l'élévation de température ; mais, en comparant les spectres enregistrés sur les deux modèles de spectromètres, nous n'avons rien observé de tel.

L'utilisation du modèle 225 présente des avantages ; outre qu'on peut atteindre des fréquences plus basses, les lectures sont plus précises, du fait que les bandes sont moins étalées aux faibles fréquences. Pour le domaine spectral qui s'étend en dessous de 700 cm^{-1}, nous donnerons les spectres enregistrés avec cet appareil.

L'étalonnage des spectromètres a été effectué avec les étalons suivants : vapeur d'eau, anhydride carbonique, polystyrène, ammoniac.

La précision effective des mesures de fréquence est de l'ordre du cm^{-1}, en dessous de 700 cm^{-1}, sur le spectromètre modèle 21 comme sur le modèle 225. Dans le domaine 700-5 000 cm^{-1}, exploré à l'aide du modèle 21, la dispersion diminue quand les fréquences augmentent ; vers 3 000 cm^{-1}, la précision est seulement de $\pm$ 8 cm^{-1} environ.

CHAPITRE 4

SPECTRES INFRAROUGES DES ALUMINATES DE CALCIUM HYDRATÉS A DIVERS DEGRÉS D'HYDRATATION

(Domaine spectral 5000-1300 cm^{-1}).

L'étude des spectres infrarouges des aluminates de calcium et du monocarboaluminate de calcium, entreprise au laboratoire de Chimie physique de l'Ecole de Physique et de Chimie, a déjà fait l'objet de publications préliminaires (22, 23) où il a été montré que les variations des spectres avec les degrés d'hydratation sont de nature à permettre de préciser le rôle de l'eau dans les composés. On distingue aisément l'eau moléculaire de celle qui s'est combinée chimiquement pour former des hydroxydes métalliques. L'eau moléculaire se reconnaît notamment par sa bande de déformation angulaire dont le maximum est situé vers 1 640 cm^{-1} ; la mesure de l'intensité relative de cette bande, qui décroît au fur et à mesure qu'on poursuit la déshydratation, fournit des enseignements précieux sur les teneurs en eau moléculaire, c'est-à-dire non chimiquement combinée.

C'est essentiellement dans le domaine qui s'étend de 5 000 à 1 300 cm^{-1} qu'on recueille, au sujet du rôle de l'eau, les informations les plus intéressantes ; elles vont faire l'objet du présent chapitre.

Les résultats obtenus dans le domaine spectral en dessous de 1 300 cm^{-1} seront examinés au chapitre 6 en même temps que ceux relatifs à l'influence de la deutériation. L'étude des produits deutériés a permis, en effet, l'attribution de certaines bandes à des types de liaisons déterminés et aidé ainsi à l'interprétation des spectres des produits hydratés.

Il est bon de rappeler, d'abord, que les différents aluminates se comportent de façons assez diverses lors des essais de déshydratation à la température ordinaire. L'aluminate tricalcique ne peut être déshydraté dans ces conditions, tandis que les autres aluminates sont susceptibles de subir des déshydratations plus ou moins poussées. Certaines analogies ont été constatées entre les aluminates dicalcique et tétracalcique, auxquels le monocarboaluminate ressemble également. Par contre, l'aluminate monocalcique manifeste un comportement différent.

Nous allons considérer d'abord les résultats intéressant les bandes de l'eau et des hydroxyles en examinant successivement les cas de l'aluminate tricalcique, de l'aluminate tétracalcique, de l'aluminate dicalcique, du monocarboaluminate, puis de l'aluminate monocalcique.

Nous grouperons ensuite les résultats relatifs aux bandes des carbonates qui se manifestent inévitablement sur les spectres d'absorption infrarouge de tous ces composés, ainsi qu'à une bande nouvelle qui apparaît, entre la bande de déformation de l'eau et les bandes des carbonates, lorsque les produits sont suffisamment déshydratés et d'autant plus intensément que la déshydratation a été plus poussée.

4.1 - Aluminate tricalcique.

4.1.1. - Description du spectre.

Le cas de l'aluminate tricalcique est de beaucoup le plus simple. Le spectre d'absorption comporte peu de bandes dans le

* Nous remercions M. P. SIGWALT, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris, qui a bien voulu mettre à notre disposition cet appareil.

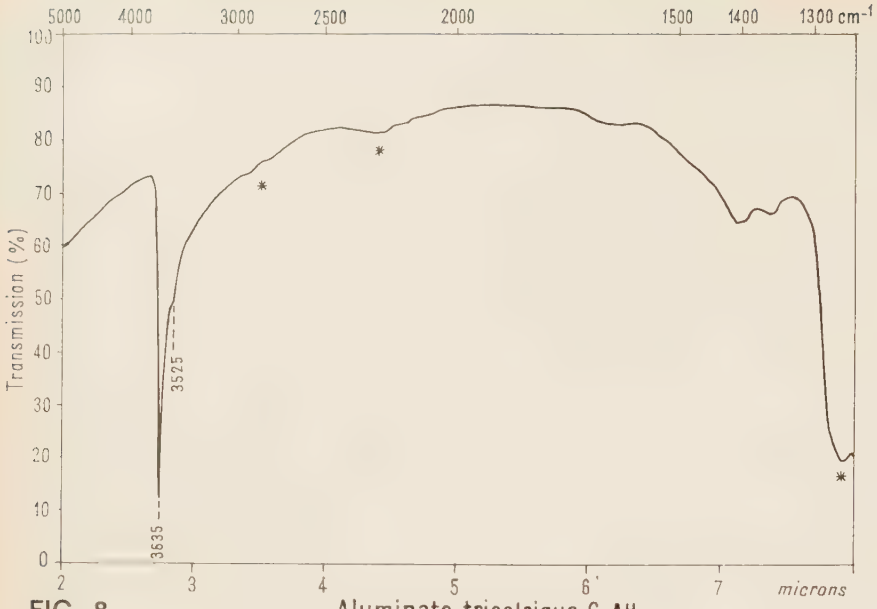


FIG. 8 Aluminate tricalcique C_3AH_6

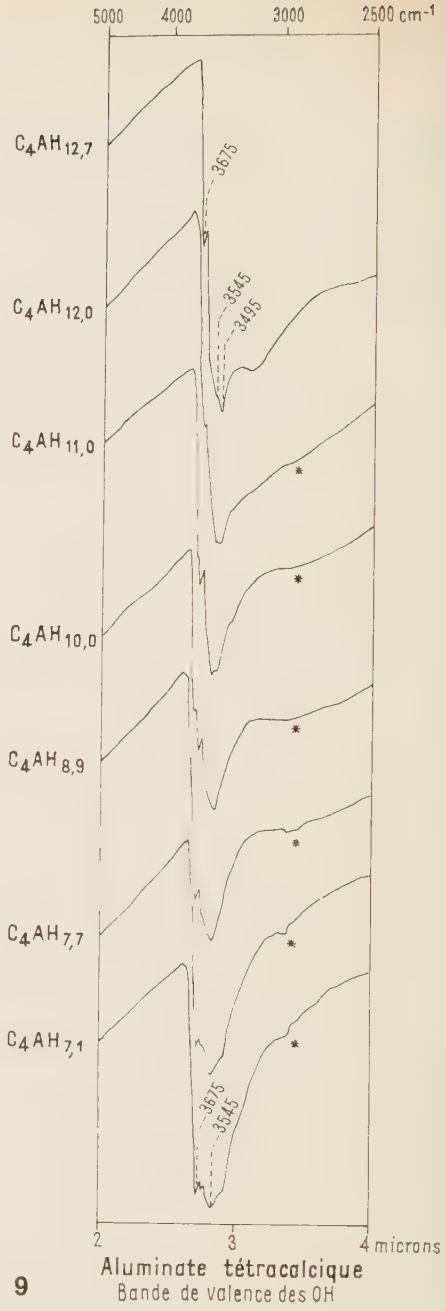


FIG. 9 Aluminate tétracalcique
Bande de valence des OH

domaine considéré ; il demeure inchangé même si l'aluminate tricalcique est abandonné pendant des semaines dans le vide phosphorique à la température ordinaire.

Le spectre présente essentiellement une bande d'absorption intense et assez étroite, dont le maximum est situé à 3 635 cm^{-1} (2,75 μ) avec un léger épaulement vers 3 525 cm^{-1} (2,835 μ) comme on le voit sur la *figure 8*. Il s'agit là d'une bande de valence d'hydroxyles ; elle rappelle, tant par son aspect que par sa position, la bande de valence des OH telle qu'on l'observe dans le cas de l'hydroxyde de calcium.

La bande de déformation de l'eau, qu'on devrait observer vers 1 640 cm^{-1} (6,10 μ) est à peine perceptible.

Nous ne faisons que mentionner ici la présence d'une bande d'absorption allant de 1 360 à 1 410 cm^{-1} (7,35 à 7,10 μ), attribuable à la présence des carbonates.

4.1.2. - Interprétation et discussion.

Du fait que la bande de déformation de l'eau est pratiquement absente, il résulte que l'aluminate tricalcique ne renferme pas d'eau moléculaire. La très faible absorption observée doit être attribuée à de petites quantités d'eau superficiellement adsorbées (34).

Ainsi toute l'eau se trouve chimiquement combinée sous forme d'hydroxydes dans l'aluminate tricalcique, en accord avec la formule de constitution :

$$Ca_3[Al(OH)_6]_2$$

D'après WEISS, GRANDJEAN et PAVIN (61) les six atomes d'oxygène ne sont pas régulièrement distribués dans l'octaèdre de coordination autour de l'aluminium et les hydroxyles se subdiviseraient ainsi en deux groupes. Un tel comportement pourrait être de nature à justifier l'existence de deux maximums, à 3 635 cm^{-1} et à 3 525 cm^{-1}, dans la bande de valence des OH.

4.2 - Aluminate tétracalcique.

4.2.1. - Description du spectre.

Avec l'aluminate tétracalcique le spectre d'absorption se complique. Il présente pour le produit le plus hydraté C_4AH_{13} une très large bande de valence des OH, le maximum principal étant situé à 3 495 cm^{-1} (2,86 μ). Au fur et à mesure que se poursuit la déshydratation, cette bande se rétrécit jusqu'à devenir relativement étroite pour les produits fortement déshydratés (environ 7 molécules d'eau), comme on le voit sur la *figure 9*. Les maximums situés aux plus faibles fréquences, en dessous de 3 500 cm^{-1} environ, diminuent ou disparaissent ; la plus forte absorption se situe alors vers 3 545 cm^{-1} (2,82 μ) ; on observe un maximum très net à 3 675 cm^{-1} (2,72 μ), déjà présent, mais avec une plus faible intensité, sur le spectre de C_4AH_{13}.

Le spectre d'absorption présente en outre, pour les échantillons les plus hydratés, la bande de déformation de l'eau (*fig. 10*). L'importance relative de cette bande décroît au cours de la déshydratation et la bande disparaît pour une teneur en eau qui correspond sensiblement à l'hydrate à 7 H_2O.

Si l'on rapporte l'intensité de cette bande à celle de la bande de valence des OH, prise arbitrairement égale à 100, on trouve approximativement :

TABLEAU I

Nbre de molécules d'eau..	12,7	12,0	11,0	10,0	9,0	8,1	7,1
Intensité relative	13,0	10,5	10,5	7,4	5,9	2,1	$\simeq 0$

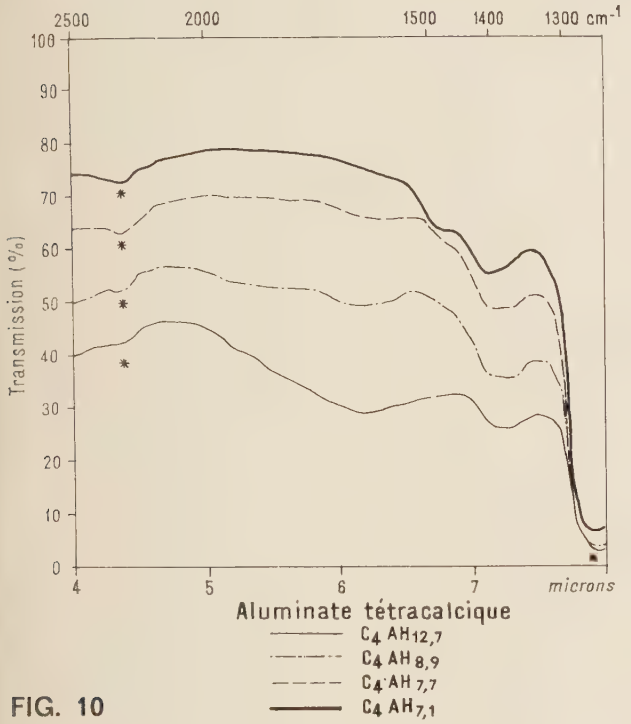


FIG. 10

Signalons enfin l'apparition, vers 1 480 cm^{-1} (6,76 μ), pour les produits les plus déshydratés, d'une absorption supplémentaire sur laquelle nous revenons plus loin (voir 4.7).

4.2.2. - Interprétation et discussion.

Du fait que les spectres des échantillons les plus hydratés présentent la bande de déformation de l'eau, il résulte que l'aluminate tétracalcique renferme de l'eau moléculaire, et ce jusqu'à la composition C_4AH_7, sept molécules d'eau étant combinées sous forme d'hydroxydes. Ainsi l'eau moléculaire disparaît pour une composition correspondant à un bilan de trois molécules d'eau par molécule d'alumine et d'une molécule d'eau par molécule de chaux.

Le rétrécissement de la bande de valence des OH, observé au cours de la déshydratation, témoigne que l'absorption aux basses fréquences est liée à la présence de l'eau moléculaire. Le départ de cette eau, supprimant une partie de l'absorption dans le domaine des vibrations d'élongation, permet alors de mieux discerner la structure de la bande due aux OH d'hydroxydes.

Il faut noter que le groupe de bandes de valence des OH est si large pour les produits les plus hydratés qu'il vient rejoindre la bande de déformation de l'eau qui s'étend elle-même vers les fréquences élevées. Ce phénomène est d'autant moins sensible que le degré d'hydratation du produit est plus abaissé. Cet étalement des bandes dues à l'eau et aux groupes OH doit être attribué à l'existence de liaisons hydrogène qui sont d'autant plus fortes que la teneur en eau est plus élevée. En effet (48), si l'on considère une liaison hydrogène entre un hydroxyle et un atome d'hydrogène voisin et si une molécule d'eau forme une liaison hydrogène nouvelle avec l'hydroxyle considéré, cette dernière liaison hydrogène se trouve considérablement renforcée. On observe alors, sur le spectre, la vibration de l'hydroxyle à une fréquence plus basse. Ainsi, en ajoutant de l'eau, certaines liaisons hydrogène sont renforcées et les bandes de valence correspondantes se trouvent à des fréquences plus basses.

4.3 - Aluminate dicalcique.

4.3.1. - Description du spectre.

L'aluminate dicalcique présente un comportement spectral analogue à celui de l'aluminate tétracalcique. La bande de valence des OH, très large pour le produit de départ, avec absorption principale à 3 465 cm^{-1} (2,885 μ), se rétrécit quand on déshydrate. Elle devient assez fine pour l'hydrate à 5 H_2O, en même temps que le maximum principal d'absorption se déplace quelque peu vers les plus hautes fréquences, se situant alors vers 3 520 cm^{-1} (2,84 μ) ; on trouve aussi un autre maximum nettement marqué vers 3 665 cm^{-1} (2,73 μ) (*fig. 11*).

Tout comme pour l'aluminate tétracalcique, au fur et à mesure que se poursuit la déshydratation, l'importance relative de la bande de déformation de l'eau diminue jusqu'à devenir négligeable pour le composé qui renferme environ cinq molécules d'eau (*fig. 12*).

Si l'on rapporte l'intensité de la bande de déformation de l'eau à celle de la bande de valence prise égale à 100, on trouve :

TABLEAU II

Nombre de molécules d'eau	8,3	7,0	6,0	4,8
Intensité relative	13,6	11,0	7,2	$\simeq 0$

Il faut noter qu'il a été possible de pousser un peu plus loin la déshydratation à basse température et d'aller jusqu'à 4,3 molécules d'eau ; cette teneur en eau semble être le stade ultime des déshydratations dans les conditions décrites. Mais ce produit paraît se comporter de façon assez particulière : la bande de valence des OH, si elle conserve l'allure générale observée pour le composé C_2AH_5, s'élargit beaucoup dans sa partie située vers les basses fréquences (*fig. 11*), sans qu'on observe cependant la bande de déformation de l'eau (*fig. 13*).

4.3.2. - Interprétation et discussion.

De cette étude spectrale il résulte que cinq molécules d'eau apparaissent combinées sous forme d'hydroxydes, soit un bilan de trois molécules d'eau pour la molécule d'alumine et de deux molécules d'eau pour les deux molécules de chaux.

Comme pour l'aluminate tétracalcique, l'absorption aux basses fréquences est liée à la présence de l'eau moléculaire, tandis que les bandes de fréquences plus élevées correspondent aux vibrations des hydroxyles liés aux atomes métalliques.

Si l'on compare les spectres d'absorption de C_2AH_8 et de C_4AH_{13}, il apparaît nettement que l'étalement des bandes dues à l'eau et aux groupes OH est beaucoup moins important dans

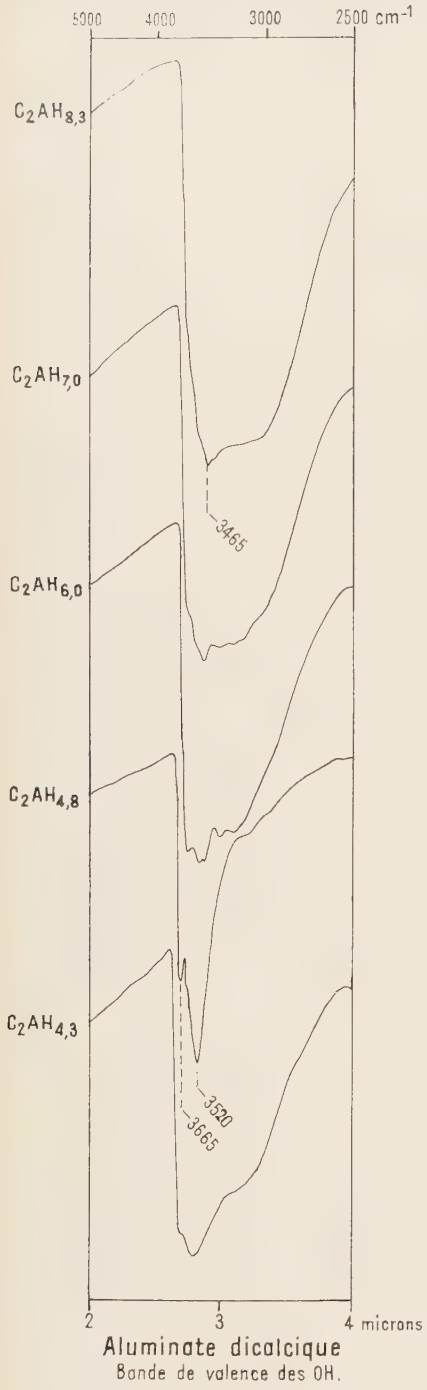


FIG. 11

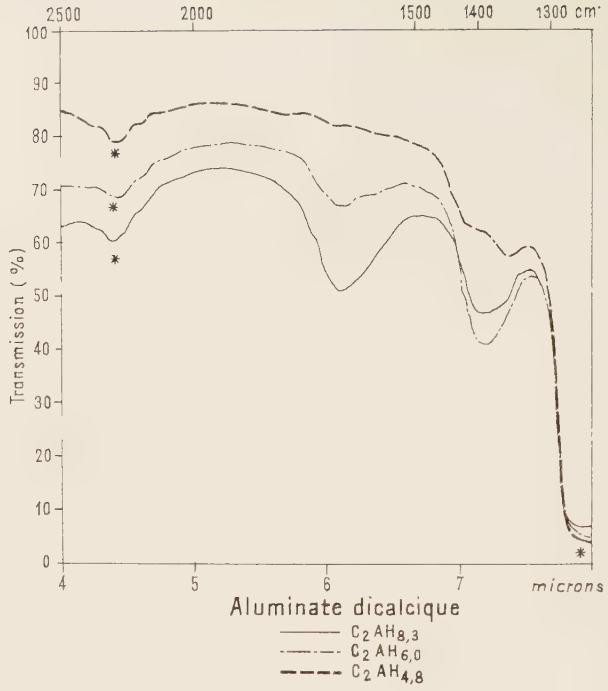


FIG. 12

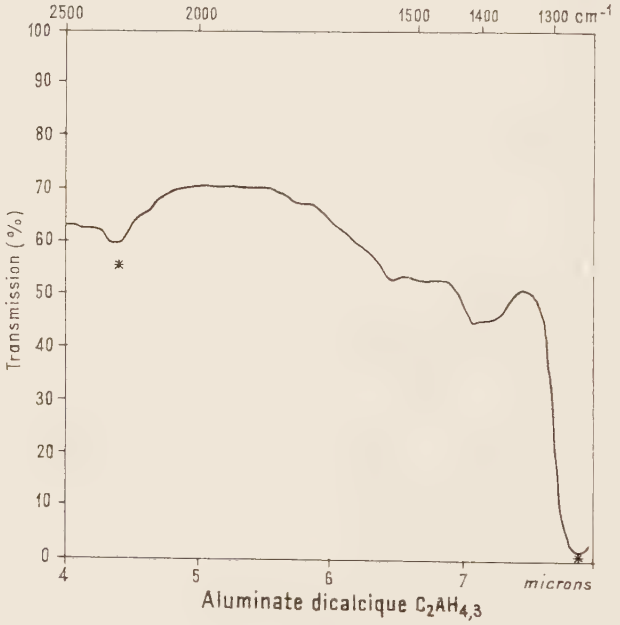


FIG. 13

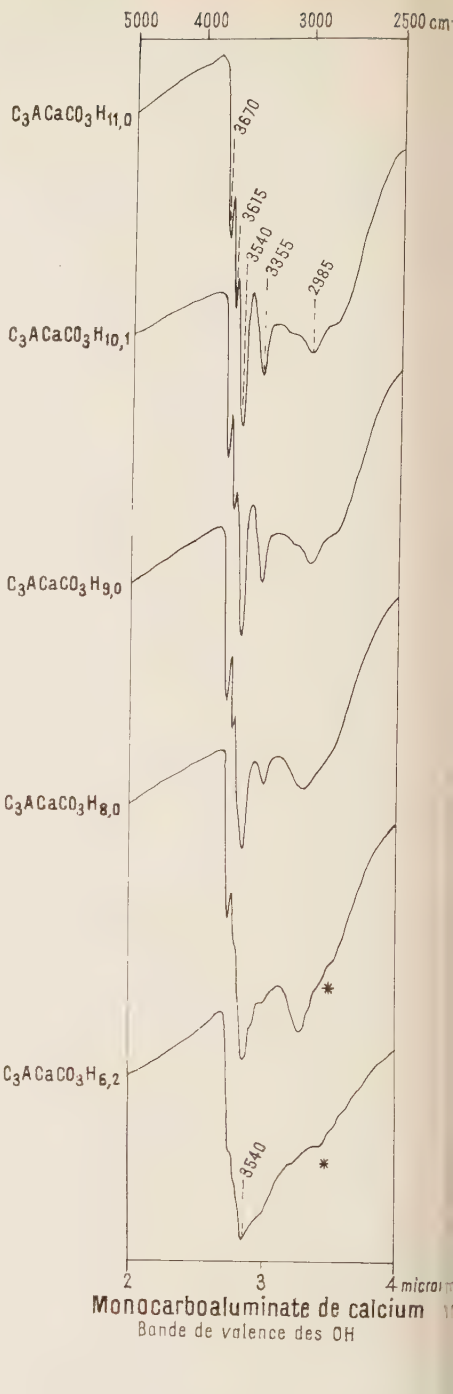


FIG. 14

le cas de l'aluminate dicalcique que dans celui de l'aluminate tétracalcique.

Si l'on compare les bandes de valence des OH de C_2AH_5 et C_4AH_7, on constate qu'il n'y a pas identité mais qu'il existe cependant, pour les fréquences les plus élevées, une certaine analogie d'aspect des bandes : les deux maximums les plus nets apparaissent situés à peu près aux mêmes emplacements, savoir respectivement 3 665 cm^{-1} (2,73 μ) et 3 520 cm^{-1} (2,84 μ) pour C_2AH_5, 3 675 cm^{-1} (2,72 μ) et 3 545 cm^{-1} (2,82 μ) pour C_4AH_7, et ces écarts ne diffèrent pas beaucoup des limites de précision expérimentale.

Ce fait pourrait s'accorder avec l'hypothèse de BUTTLER (12) selon laquelle il y aurait une similitude entre les structures des aluminates di- et tétracalciques, qui comporteraient un élément structural commun.

Le fait que la déshydratation en dessous de C_2AH_5 provoque un élargissement de la bande de valence des OH conduit à se demander si une déshydratation trop poussée n'entraînerait pas une modification de structure dont il resterait à établir si elle est ou non irréversible.

4.4 - Monocarboaluminate de calcium.

4.4.1. - Description du spectre.

La bande de valence des OH du spectre d'absorption du produit à environ 11 H_2O présente un certain nombre de maximums bien définis. La bande la plus forte, très fine, a son maximum à 3 540 cm^{-1} (2,825 μ) ; on décèle encore deux autres bandes fines à 3 670 cm^{-1} (2,725 μ) et 3 615 cm^{-1} (2,765 μ) ; on trouve également, à des fréquences plus basses, deux bandes, l'une à 3 355 cm^{-1} (2,98 μ) et l'autre vers 2 985 cm^{-1} (3,35 μ).

Au cours de la déshydratation on observe d'importantes variations dans l'aspect de cette bande, comme on le voit sur la *figure 14*. On assiste à la disparition progressive de certaines bandes jusqu'à ce qu'on n'observe plus, sur le spectre du produit le plus déshydraté, qu'un seul maximum nettement marqué à 3 540 cm^{-1} (2,825 μ), correspondant à la plus forte des bandes de départ.

Tant que la teneur en eau n'est pas abaissée en dessous de huit molécules par molécule d'alumine, c'est surtout la région située vers les plus faibles fréquences, c'est-à-dire en dessous de 3 540 cm^{-1} qui est affectée ; c'est ainsi qu'on observe l'atténuation progressive de la bande située à 3 355 cm^{-1} (2,98 μ). Contrairement au cas des aluminates di- et tétracalciques, la partie de la bande située en dessous de 3 300 cm^{-1} ne disparaît pas entièrement, ou tout au moins ne se rétrécit pas de façon comparable ; la forte bande observée à 2 985 cm^{-1} (3,35 μ) sur le spectre du produit le plus hydraté subsiste, tout en se déplaçant légèrement vers des fréquences plus élevées. Il faut noter, par ailleurs, que la bande fine située à 3 615 cm^{-1} (2,765 μ) s'atténue fortement.

Le changement d'aspect de l'ensemble de la bande d'élongation des OH est radical quand on atteint les produits les plus déshydratés (à 6,5 et 6,2 H_2O). Les bandes de fréquences les plus élevées sont alors fortement modifiées ; la bande principale située à 3 540 cm^{-1} (2,825 μ) paraît ainsi s'être élargie ; on ne trouve plus que des points d'inflexion là où apparaissaient des maximums nets. Au total, seul subsiste, pour le produit le plus déshydraté, le maximum principal à 3 540 cm^{-1}, comme il a déjà été dit.

Le monocarboaluminate présente lui aussi la bande de déformation de l'eau (*fig. 15*). L'intensité de cette bande diminue d'importance au fur et à mesure que se poursuit la déshydratation et la bande cesse pratiquement d'être mesurable pour le produit à huit molécules d'eau.

Si l'on rapporte l'intensité de la bande de déformation de l'eau à celle de la bande de valence des OH prise égale à 100, on trouve :

TABLEAU III

Nombre de molécules d'eau	11,0	10,1	9,0	8,0
Intensité relative	12,8	12,5	9,1	≃ 0

Les spectres des produits dont le degré d'hydratation correspond à 6,5 et 6,2 molécules d'eau ne présentent pas la bande de déformation de l'eau.

4.4.2. - Interprétation et discussion.

De cette étude spectrale, il résulte que huit molécules d'eau apparaissent combinées chimiquement. Si l'on attribuait, comme précédemment, une molécule d'eau par molécule de chaux et trois molécules d'eau par molécule d'alumine, on aboutirait au total de sept molécules d'eau chimiquement combinées et non de huit, de telle sorte qu'on peut se demander si une molécule d'eau ne serait pas à affecter à la molécule de dioxyde de carbone. Quoiqu'il en soit, la déshydratation à fond du monocarboaluminate a pu être poussée jusqu'à une teneur de 6,2 molécules d'eau par molécule d'alumine Al_2O_3.

Il resterait à interpréter les grandes variations dans l'aspect de la bande de valence des OH au cours de la déshydratation. Il faut noter que la structure de cette bande se modifie quand on déshydrate, sans s'affiner comme dans le cas des aluminates di- et tétracalciques. Ainsi se manifeste une nette différence entre le monocarboaluminate et les aluminates di- et tétracalciques.

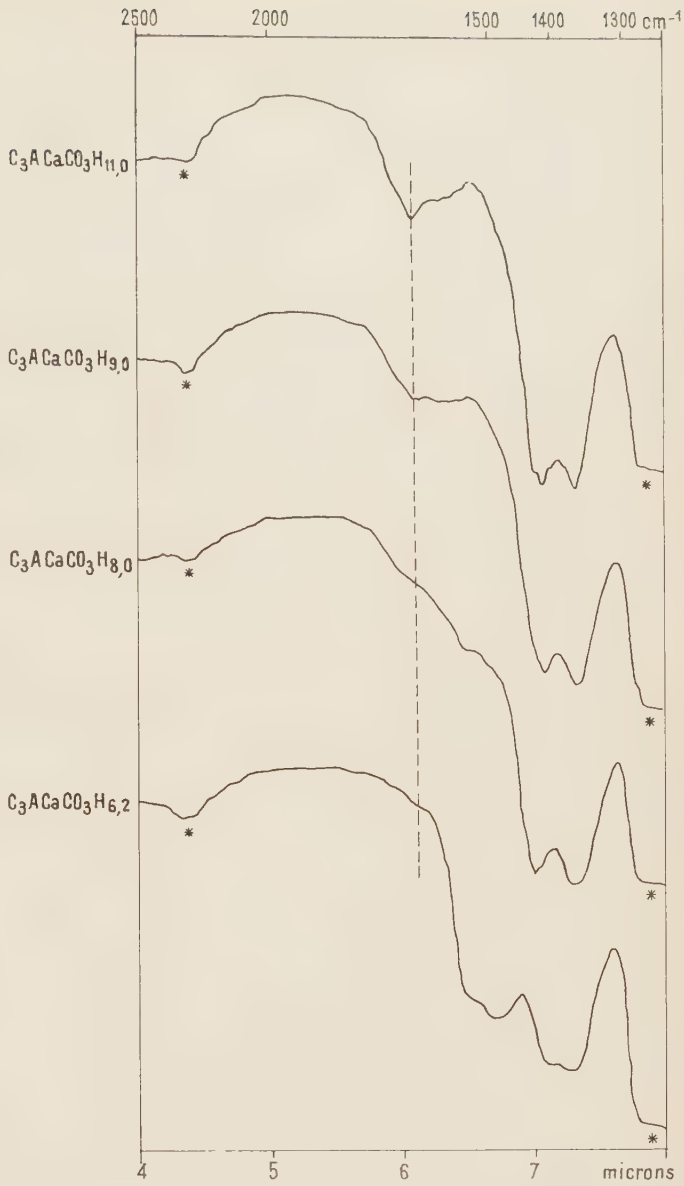


FIG. 15

4.5 - Aluminate monocalcique.

4.5.1. - Description du spectre.

Le comportement de l'aluminate monocalcique se révèle particulier. Tout d'abord, à l'inverse de ce qu'on observe pour les aluminates di- et tétracalciques, la bande de valence des OH conserve toujours approximativement la même forme au cours de la déshydratation (*fig. 16*).

Le maximum principal d'absorption est situé vers 3 380 cm^{-1} (2,96 μ) ; il est accompagné d'un maximum un peu moins intense à 3 460 cm^{-1} (2,89 μ). Quand les teneurs en eau s'abaissent au-dessous de quatre molécules par molécule d'alumine, le maximum le plus intense devient celui à 3 460 cm^{-1}, sans que le maximum situé à 3 380 cm^{-1} disparaisse.

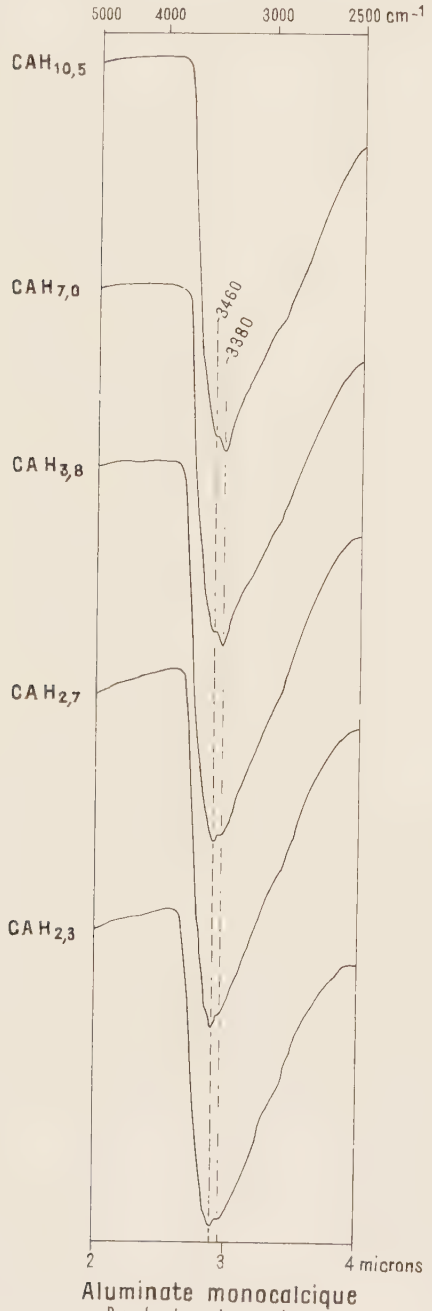


FIG. 16

L'aspect général de la bande de valence des OH rappelle beaucoup celui de la bande correspondante du gammagel (*fig. 50*) (gel d'alumine obtenu selon les techniques de préparation des alumines adsorbantes) ou encore du gel à pseudo-boehmite (*fig. 49*) (ce produit correspond à un état intermédiaire entre l'état cristallin et l'état amorphe, c'est-à-dire à un stade où la structure cristalline est en cours d'organisation).

Au cours de la déshydratation on assiste à une diminution progressive de l'importance relative de la bande de déformation de l'eau, mais sans que celle-ci disparaisse jamais (*fig. 17 et 18*). Si l'on rapporte l'intensité de la bande de déformation de l'eau à l'intensité de la bande de valence des OH prise égale à 100, on trouve les résultats du tableau IV.

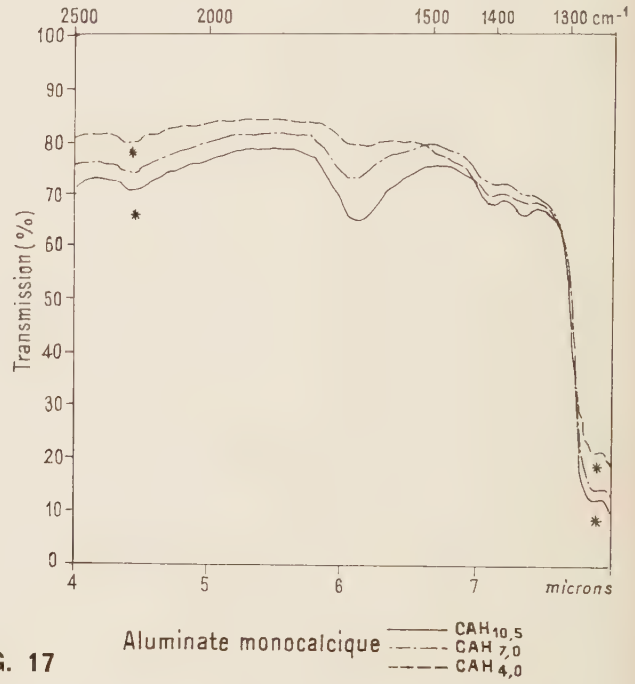


FIG. 17

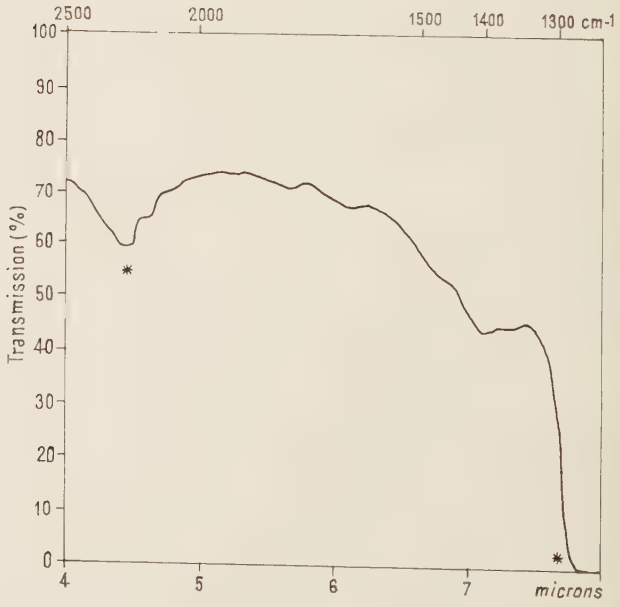


FIG. 18

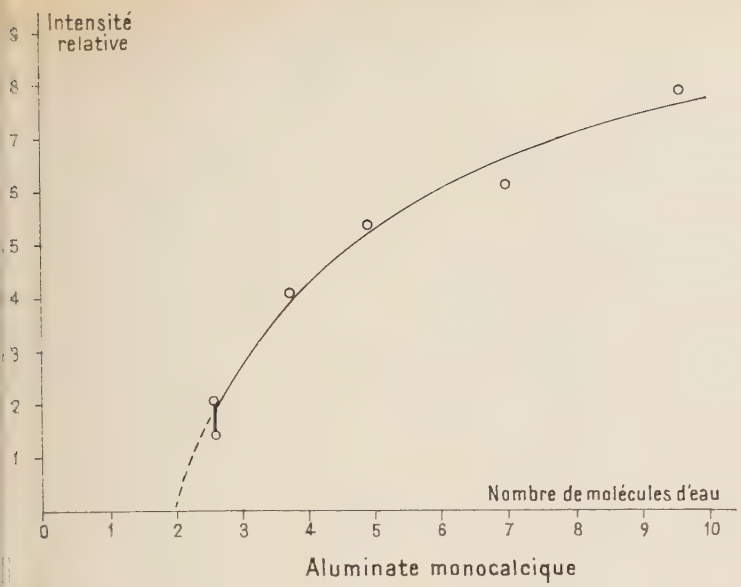


FIG. 19 *Intensité relative de la bande de déformation de l'eau en fonction du nombre de molécules d'eau.*

TABLEAU IV

Nbre de molécules d'eau	9,6	7,0	5,0	3,8	2,7	2,3
Intensité relative	8,0	6,2	5,4	4,1	1,5 à 2,1	3,1 à 3,9

Si l'on trace la courbe représentative de ces variations, il apparaît, par extrapolation, que la bande de déformation de l'eau pourrait disparaître pour un nombre de molécules d'eau sensiblement égal à deux (*fig. 19*).

Il faut noter toutefois le comportement anormal du produit le plus déshydraté $CAH_{2,3}$ pour lequel la bande de déformation de l'eau est plus intense que pour $CAH_{2,7}$.

4.5.2. - Interprétation et discussion.

Le fait qu'on observe toujours la bande de déformation de l'eau montre qu'il subsiste de l'eau non chimiquement combinée dans les produits les plus déshydratés. Le nombre de molécules d'eau chimiquement combinées pourrait être de deux, ce qui correspondrait à la composition CAH_2.

Ainsi, contrairement au cas des autres aluminates, tout se passerait comme s'il fallait affecter à chaque molécule d'alumine Al_2O_3 non plus trois mais une seule molécule d'eau. De la sorte, l'aluminate monocalcique serait à rapprocher de la boehmite ou du diaspore dans lesquels une seule molécule d'eau est combinée à chaque molécule d'alumine, au lieu de trois dans la gibbsite. Mais une telle analogie ne se traduit en rien sur les spectres infrarouges (voir *annexe A* et *fig. 46 et 47 ainsi que 52, 53, 57, 58*).

D'examens au microscope électronique, il résulterait que l'aluminate monocalcique CAH_{10} n'aurait pas une structure uniforme, mais serait constitué par un mélange de deux formes, l'une amorphe et l'autre cristalline (17). D'après LAVANANT (33), la déshydratation progressive, effectuée à 20 °C dans le vide phosphorique, conduirait rapidement à un produit amorphe. Par ailleurs, l'aluminate monocalcique se présente sous forme d'agrégats spongieux, tandis que les autres aluminates hexagonaux se présentent sous forme de plaquettes minces (44). Cet ensemble de faits serait de nature à justifier les analogies observées entre la bande de valence des OH de l'aluminate monocalcique et celles du gammagel et du gel à pseudo-boehmite ; le mode de liaison de l'eau dans l'aluminate monocalcique pourrait s'apparenter à celui de l'eau dans ces gels.

Quoi qu'il en soit, ce nombre de deux molécules d'eau à affecter par molécule d'alumine apparaît en accord avec la formule de constitution proposée par BARRET (voir 1.3.2). Il est, par contre, en désaccord avec les conceptions de BUTTLER (12), suivant lesquelles l'eau chimiquement combinée correspondrait à $CaAl_2(OH)_8$ soit CAH_4 (voir 1.3.2), trois molécules d'eau étant donc à attribuer à chaque molécule d'alumine Al_2O_3, comme dans les autres aluminates. En fait, BUTTLER s'était appuyé sur le comportement de l'aluminate monocalcique par déshydratation thermique à 100 °C, la composition du solide auquel il aboutissait correspondant environ à CAH_4. Cependant, LAVANANT signale qu'il a obtenu un produit de composition $CAH_{2,5}$ par déshydratation à 100 °C (34). De même, la déshydratation dans le vide phosphorique à la température ordinaire a pu être poussée jusqu'à $CAH_{2,3}$.

Il importerait d'établir si une déshydratation poussée de l'aluminate monocalcique s'accompagne ou non d'une modification profonde de sa constitution. Ainsi qu'il sera précisé plus loin (6.2.3), les spectres infrarouges de CAH_{10} et de CAH_4 sont tout à fait comparables dans le domaine qui s'étend de 1 250 à 250 cm^{-1} (8 à 40 μ), tandis que des changements importants se manifestent pour $CAH_{2,3}$. Il apparaîtrait donc que la déshydratation trop poussée de l'aluminate monocalcique s'accompagne d'une altération du réseau, avec libération simultanée d'eau moléculaire qui resterait fixée dans le réseau perturbé. Ainsi pourrait être expliquée l'intensification observée de la bande de déformation de l'eau dans $CAH_{2,3}$.

Au total, les spectres infrarouges, comme aussi d'autres méthodes, font apparaître le caractère particulier de l'aluminate monocalcique. Il semble bien que sa structure doit différer nettement de celle des autres aluminates, mais il n'a pas été possible d'établir de façon certaine la quantité d'eau chimiquement combinée. La coexistence d'une forme cristallisée et d'une forme amorphe, et le fait qu'une déshydratation poussée perturbe probablement les structures, compliquent l'étude des phénomènes.

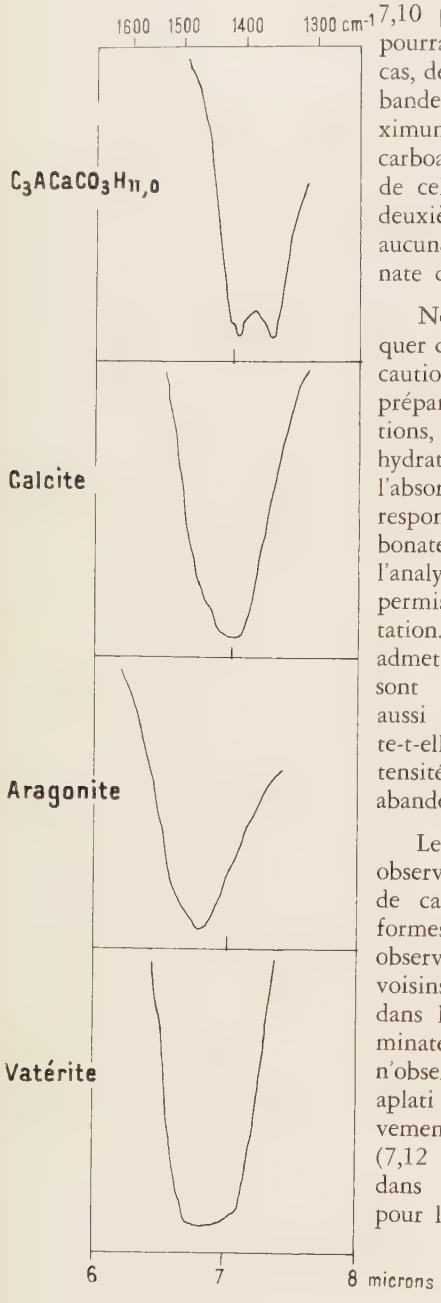
4.6 - Bande des carbonates.

On trouve, sur les spectres des monocarboaluminates, de fortes bandes d'absorption dues à la présence du groupe carbonique ; on observe sur le spectre du produit de départ deux maximums très distincts, le premier vers 1 410 cm^{-1} (7,08 μ), le second un peu plus intense à 1 360 cm^{-1} (7,35 μ) ; la seconde bande augmente quelque peu d'importance par rapport à la première, au fur et à mesure que se poursuit la déshydratation (*fig. 15*). Quand la déshydratation est poussée en deçà de huit molécules d'eau par molécule d'alumine, la séparation entre les deux bandes devient de moins en moins nette, la seconde bande demeurant toujours un peu plus forte. On note aussi quelques légers déplacements de la position des maximums ; le second maximum est situé à 1 370 cm^{-1} (7,30 μ) pour le produit le plus déshydraté ; le premier maximum est situé vers 1 425 cm^{-1} (7,02 μ) pour le composé à 8 H_2O et à 1 400 cm^{-1} (7,14 μ) pour le produit le plus déshydraté.

Mais il faut noter surtout qu'une absorption nouvelle apparaît pour les produits les plus déshydratés entre la bande de déformation de l'eau et la bande des carbonates (*fig. 15*) ; nous revenons sur ce point au paragraphe suivant.

La bande d'absorption due au groupe carbonique se présente de façon différente, pour le monocarboaluminate, de ce

qu'on observe pour les carbonates de calcium (*fig. 20*). Le maximum d'absorption est situé vers 1 430 cm^{-1} (7,00 μ) pour la calcite, vers 1 470 cm^{-1} (6,80 μ) pour l'aragonite, entre 1 490 cm $^{-1}$ et 1 410 cm^{-1} (6,70 et 7,10 μ) pour la vatérite* ; il pourrait s'agir, dans ce dernier cas, de la superposition de deux bandes. Ainsi le premier maximum d'absorption du monocarboaluminate est situé près de celui de la calcite, mais le deuxième ne se retrouve dans aucune des variétés de carbonate de calcium.



Bandes du groupement CO_3 **FIG. 20**

Nous avons déjà fait remarquer que, malgré toutes les précautions prises au cours des préparations et des manipulations, les aluminates de calcium hydratés présentent toujours de l'absorption dans la région correspondant à la bande des carbonates, même dans les cas où l'analyse chimique n'avait pas permis de déceler de carbonatation. Et cependant, il faut admettre que des carbonates sont effectivement présents ; aussi bien, la bande augmente-t-elle progressivement d'intensité si les produits sont abandonnés au contact de l'air.

Les bandes de carbonates observées pour les aluminates de calcium hydratés ont des formes variables. Tantôt on observe deux maximums assez voisins de ceux observés dans le cas du monocarboaluminate de calcium, tantôt on n'observe qu'un maximum aplati s'étendant approximativement de 1 405 à 1 370 cm^{-1} (7,12 à 7,30 μ), c'est-à-dire dans le même domaine que pour le monocarboaluminate.

4.7 - Bande nouvelle apparaissant, par la déshydratation, entre la bande de déformation de l'eau et la bande des carbonates (Bande N).

Ainsi qu'il a été signalé au paragraphe précédent, une absorption nouvelle apparaît quand on déshydrate le monocarboaluminate, dans une zone qui s'étend entre la bande de déformation de l'eau et la bande des carbonates ; elle augmente avec le taux de déshydratation et est déjà intense pour le produit à 7,3 H_2O ; on observe finalement deux maximums situés vers 1 535 cm^{-1} (6,52 μ) et 1 490 cm^{-1} (6,72 μ) (*fig. 15*).

Il y a, de même, apparition d'une bande nouvelle au cours de la déshydratation des aluminates de calcium. Son maximum est situé vers 1 480 cm^{-1} (6,76 μ) dans le cas de l'aluminate tétracalcique (*fig. 10*). Pour l'aluminate dicalcique on remarque un doublet vers 1 545 cm^{-1} (6,47 μ) et 1 490 cm^{-1} (6,72 μ) ; la bande, encore très faible pour $C_2AH_{4,8}$, est très nette pour $C_2AH_{4,3}$ (*fig. 12 et 13*). Pour l'aluminate monocalcique elle se manifeste déjà sur le produit à 7 H_2O ; elle est très marquée pour l'échantillon à 2,7 H_2O, pour lequel le maximum d'absorption est situé vers 1 470 cm^{-1} (6,80 μ) (*fig. 18*).

De façon générale, l'intensité de cette bande est d'autant plus grande que le produit est davantage carbonaté. Il semble donc s'agir d'une bande liée à la présence de carbonates. Ce point de vue est confirmé par les essais de deutériation, comme il sera montré au chapitre suivant (voir 5.6).

4.8 - Conclusions.

1. — L'étude de la déshydratation par spectrométrie infrarouge fournit des précisions sur la nature de l'eau présente dans les aluminates de calcium hydratés ; elle permet de différencier l'eau chimiquement combinée sous forme d'hydroxydes et l'eau non chimiquement combinée, et de dénombrer les molécules d'eau chimiquement combinées, réserve faite pour le cas de l'aluminate monocalcique où un doute subsiste.

2. — Dans l'aluminate tricalcique, qui ne se déshydrate pas à la température ordinaire, les six molécules d'eau sont combinées sous forme d'hydroxydes, en accord avec la formule de constitution $Ca_3[Al(OH)_6]_2$, tout se passant comme s'il fallait affecter trois molécules d'eau par molécule d'oxyde d'aluminium Al_2O_3 et une par molécule d'oxyde de calcium CaO.

3. — Les autres aluminates peuvent être en partie déshydratés à la température ordinaire, de même que le monocarboaluminate ; tous présentent, au départ, une large bande de valence des OH de l'eau ou des hydroxydes, de structure plus ou moins compliquée, variable avec la nature des produits. Le rétrécissement de cette bande, observé dans la région s'étendant de 3 200 à 2 800 cm^{-1} au cours de la déshydratation, conduit à penser que l'absorption dans ce domaine est liée à la présence d'eau non chimiquement combinée ; par contre, les bandes de fréquences plus élevées, allant jusque vers 3 700 cm^{-1}, correspondent aux vibrations de valence des hydroxyles liés aux atomes d'aluminium ou de calcium.

4. — L'intensité de la bande de déformation angulaire de l'eau décroît au fur et à mesure que se poursuit la déshydratation ; cette bande disparaît pour des teneurs en eau correspondant sensiblement à 5 molécules d'eau pour l'aluminate dicalcique, 7 pour l'aluminate tétracalcique, 8 pour le monocarboaluminate. Tout se passe donc ici encore comme si, dans les aluminates di- et tétracalciques, l'eau se trouvait chimiquement combinée à raison de trois molécules par molécule d'oxyde d'aluminium et d'une par molécule d'oxyde de calcium.

5. — L'aluminate monocalcique se comporte différemment ; la bande de déformation de l'eau ne disparaît pas, même pour les produits les plus déshydratés. Il semblerait que deux molécules d'eau seulement soient susceptibles d'être combinées chimiquement, soit à raison d'une seule molécule par molécule d'oxyde d'aluminium et d'une par molécule d'oxyde de calcium. La majeure partie de l'eau se trouve non chimiquement combinée ;

* Nous devons ces divers échantillons à l'obligeance du Professeur G. MONTEL auquel nous renouvelons ici nos remerciements.

son mode de liaison est peut-être à rapprocher de celui de l'eau dans un gel d'alumine.

6. — De façon générale, les spectres des différents aluminates de calcium hydratés ne ressemblent pas à ceux des diverses alumines hydratées (voir annexe A). On ne peut donc retenir le point de vue selon lequel il y aurait, dans les aluminates, alternance de couches d'alumine $Al(OH)_3$ et de couches de chaux $Ca(OH)_2$, séparées par des couches d'eau. Alumine et chaux ne conservent pas leur autonomie, mais il se produit nécessairement entre elles des combinaisons plus ou moins complexes.

7. — Dans l'ensemble, les résultats sont en accord avec certaines formules de constitution antérieurement proposées. Ils conduisent, cependant, à mettre en doute les vues de BUTTLER sur l'aluminate monocalcique et à préférer les conceptions récentes de BARRET et GRANGE.

8. — La bande de valence des OH est si large pour les produits les plus hydratés qu'elle peut venir rejoindre la bande de déformation de l'eau. Cela est particulièrement net pour l'aluminate tétracalcique, où la bande de déformation de l'eau s'étend elle-même vers les grandes fréquences. Un tel étalement est peut-être attribuable à l'existence de liaisons hydrogène, d'autant plus fortes que l'aluminate est plus hydraté et que le nombre de molécules de chaux par molécule d'alumine est lui-même plus grand.

9. — La bande de valence des OH comporte généralement plusieurs maximums qui se manifestent de la façon la plus nette quand l'aluminate est suffisamment déshydraté ; le monocarboaluminate se comporte à cet égard un peu différemment. L'existence de plusieurs maximums pour les vibrations de valence des OH liés à un atome métallique conduit à penser qu'il pourrait y avoir plusieurs modes de liaisons possibles de ces OH.

10. — La bande d'absorption due au groupe carbonique se présente de façon différente pour le monocarboaluminate de ce qu'on observe pour les carbonates de calcium. La bande du groupe carbonique se retrouve pour tous les aluminates de calcium hydratés, quelles que soient les précautions prises au cours des préparations et des manipulations. Ainsi la spectrométrie infrarouge permet de détecter la présence de carbonates de façon beaucoup plus sensible que l'analyse chimique.

11. — Une bande nouvelle apparaît, entre la bande de déformation de l'eau et la bande des carbonates, quand les déshydratations sont assez poussées ; cette bande (bande N) semble liée à la présence des carbonates.

CHAPITRE 5

SPECTRES INFRAROUGES DES ALUMINATES DE CALCIUM DEUTÉRIÉS

(Domaine spectral 5000-1300 cm^{-1})

Les essais de deutériation ont été effectués à la température ambiante en ayant recours aux deux techniques qui ont été décrites au chapitre 3 (voir 3.3.1).

On retrouve ici un comportement particulier de l'aluminate tricalcique qui résiste pratiquement à tout échange. En revanche, tous les autres produits peuvent être deutériés de façon poussée ; les taux de deutériation, déterminés comme il a été indiqué en 2.5, ont pu atteindre jusqu'à 98 %. Les pompages périodiques ont d'ailleurs pour effet d'accélérer considérablement les échanges dans le cas des aluminates mono-, di- et tétracalciques, alors que l'accélération est beaucoup moins importante avec le monocarboaluminate.

L'étude des spectres infrarouges de tous ces produits plus ou moins deutériés a présenté de l'intérêt à plus d'un titre. D'abord, au fur et à mesure que les deutériations progressent, l'ensemble des bandes de valence de H_2O et OH diminue d'importance, mais il subsiste toujours une série de bandes résiduelles d'élongation des OH dont les maximums deviennent très nets. Corrélativement on voit apparaître et se développer la bande de valence de D_2O et OD et la bande de déformation de l'eau lourde. C'est d'ailleurs l'étude quantitative des intensités relatives des bandes dues à l'eau lourde et à l'eau légère qui nous a permis d'évaluer approximativement les taux de deutériation. Il faut noter ici que la bande de déformation de la molécule HDO, située vers 1 450 cm^{-1} (40), a été malaisément discernable, car son observation est gênée par l'inévitable bande des carbonates.

L'étude de toutes ces bandes qui, réserve faite pour la bande de déformation de l'eau lourde, sont situées dans le domaine spectral qui s'étend de 5 000 à 1 300 cm^{-1}, a permis de recueillir des informations intéressantes sur le rôle de l'eau qui sont venues compléter les enseignements tirés de l'étude des produits déshydratés. Le présent chapitre est consacré à l'exposé des principaux résultats ainsi acquis ; ils avaient fait l'objet d'une publication préliminaire antérieure (23).

Les résultats relatifs au domaine spectral en dessous de 1 300 cm^{-1} seront examinés au chapitre 6. C'est dans ce domaine que sont situées d'une part les bandes de déformation des OH, d'autre part celles qui intéressent les vibrations métal-oxygène.

Nous avons aussi étudié les deutériations de diverses alumines et de la chaux, susceptibles d'aider à l'interprétation des spectres des aluminates. Les principaux résultats obtenus sont relatés dans l'annexe A.

5.1 - Aluminate tricalcique.

L'aluminate tricalcique C_3AH_6 résiste à peu près totalement à tout échange, même après un contact prolongé avec la vapeur d'eau lourde. Ce comportement doit être dû à ce que l'aluminate tricalcique possède une structure compacte qui ne se laisse pas pénétrer par les molécules d'eau lourde.

Cependant, nous avons pu disposer d'aluminate tricalcique deutérié C_3AD_6*, préparé spécialement sur notre demande au Centre de Recherches de La Jonchère des Ciments Lafarge en substituant l'emploi de l'eau lourde à celui de l'eau légère dans la méthode usuelle de préparation de l'aluminate tricalcique. Il a été obtenu ainsi 300 mg d'un produit qui a été mis aussitôt en ampoule scellée, la manipulation étant faite en atmosphère sèche, dans une boîte à gants. Pour éviter tout risque de pollution au contact de l'air, il n'a été procédé à aucun examen radiocristallographique sur cet échantillon ; par ailleurs, l'analyse chimique n'a pu être effectuée car on disposait de trop peu de produit.

L'étude par spectrométrie infrarouge a permis de reconnaître qu'il s'agissait bien du composé C_3AD_6 à un degré de pureté

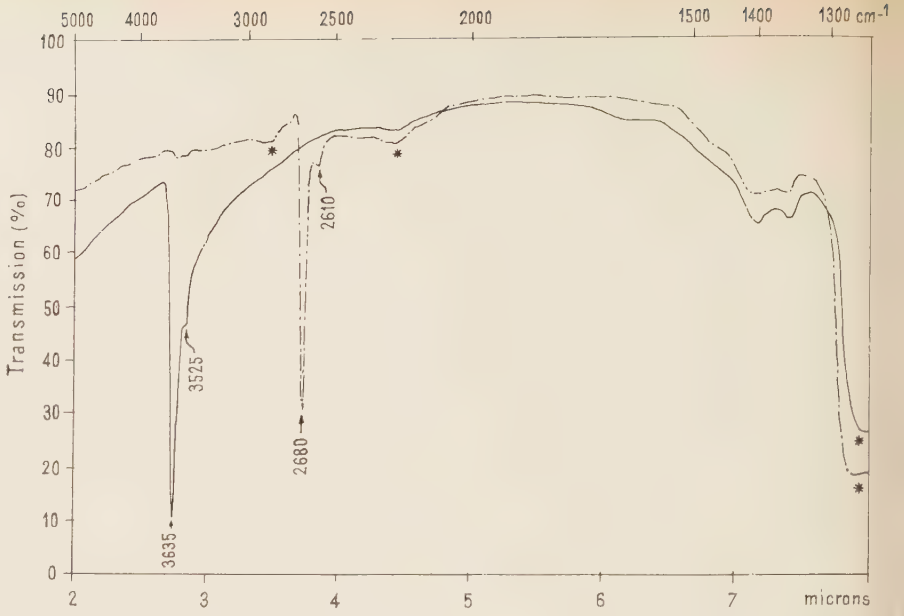
* Nous utiliserons l'abréviation D pour D_2O.

FIG. 21

Aluminate tricalcique

——— normal C_3AH_6

-·-·- deutérié C_3AD_6



satisfaisant. La bande de valence des OH n'apparaît, en effet, que faiblement, tandis que la bande des carbonates se manifeste comme dans tous les aluminates (*fig. 21*). On observe une très fine bande de valence des OD dont la forme est comparable à celle de la bande de valence des OH de C_3AH_6. Le maximum est situé à 2 680 cm^{-1} (3,73 μ) avec un léger épaulement à 2 610 cm^{-1} (3,83 μ). Le rapport des fréquences des bandes de valence des OH et des OD pour les composés C_3AH_6 et C_3AD_6 apparaît ainsi égal à 1,35-1,36 environ, donc voisin de la valeur théorique (1,37).

Le spectre présente donc la même simplicité pour les deux aluminates tricalciques, l'usuel et le deutérié.

5.2 - Aluminate monocalcique.

5.2.1. - Résultats expérimentaux.

Nous allons donner d'abord les résultats relatifs aux taux de deutériation, bien qu'ils aient, en fait, été atteints par la comparaison des bandes de valence des OH et des OD.

1) Taux de deutériation.

L'aluminate monocalcique CAH_{10} se deutérie aisément et l'on atteint des taux de deutériation de l'ordre de 95 % ; la substitution du deutérium à l'hydrogène est beaucoup plus rapide par le procédé discontinu par pompages que par le procédé continu, ainsi qu'il résulte de l'examen des *tableaux V et VI.*

TABLEAU V

Taux de deutériation : procédé continu.

Durée	1 h	2 h	4 h	15 jours
Taux de deutériation (%)	41 et 44	51	79	94

TABLEAU VI

Taux de deutériation : procédé discontinu.

Durée	3 mn 30 s	5 mn	15 mn	3 jours
Taux de deutériation (%)	44	53 et 70	87	94

Ces résultats ne sont donnés qu'à titre indicatif et il ne faudrait pas vouloir en tirer des enseignements précis d'ordre cinétique ; les quantités et les granulométries des produits ont pu varier d'une expérience à l'autre. En particulier, pour les essais de courtes durées par pompages, les taux de deutériation ont pu varier de façon importante pour un temps donné. On peut noter qu'en aucun cas l'échange n'a été total.

2) Bandes de valence des OH et des OD.

Au fur et à mesure que progresse la deutériation, la large bande de valence des OH diminue d'importance, tout en conservant d'abord son allure générale, avec maximum principal pour 3 380 cm^{-1} (2,96 μ). Quand le taux de deutériation dépasse nettement 50 %, la bande se rétrécit et présente une structure plus différenciée, les différents maximums apparaissant mieux accusés (*fig. 22*), en même temps que le maximum d'absorption le plus intense passe de 3 380 cm^{-1} à 3 460 cm^{-1}, comme cela avait déjà été observé au cours de la déshydratation ; mais on n'avait pas noté alors de modifications aussi accusées dans l'aspect général de la bande. Même après deutériation poussée il subsiste toujours une série de bandes résiduelles d'élongation des OH dont les maximums se situent entre 3 655 cm^{-1} (2,735 μ) et 3 380 cm^{-1} (2,96 μ).

Simultanément, on voit apparaître et se développer la bande de valence des OD ; son aspect est semblable à celui de la bande de valence des OH du produit de départ. Le maximum principal se situe à 2 505 cm^{-1} (3,99 μ) ; les rapports des fréquences des différents maximums sont de l'ordre de 1,35, leurs valeurs semblant diminuer quelque peu quand les fréquences sont plus faibles.

3) Bandes de déformation de l'eau.

L'intensité relative de la bande de déformation de l'eau légère H_2O diminue progressivement à mesure qu'augmente la durée de la deutériation ; la bande a pratiquement disparu après une deutériation continue de quatre heures (*fig. 22* et *tableau V*) ou une deutériation discontinue de quinze minutes, ce qui correspond, dans chacun des cas, à un taux de deutériation voisin de 80 %.

Il apparaît donc que l'eau moléculaire, dont il reste toujours des quantités mesurables après déshydratation, même prolongée, finit par être totalement échangée au cours de la deutériation.

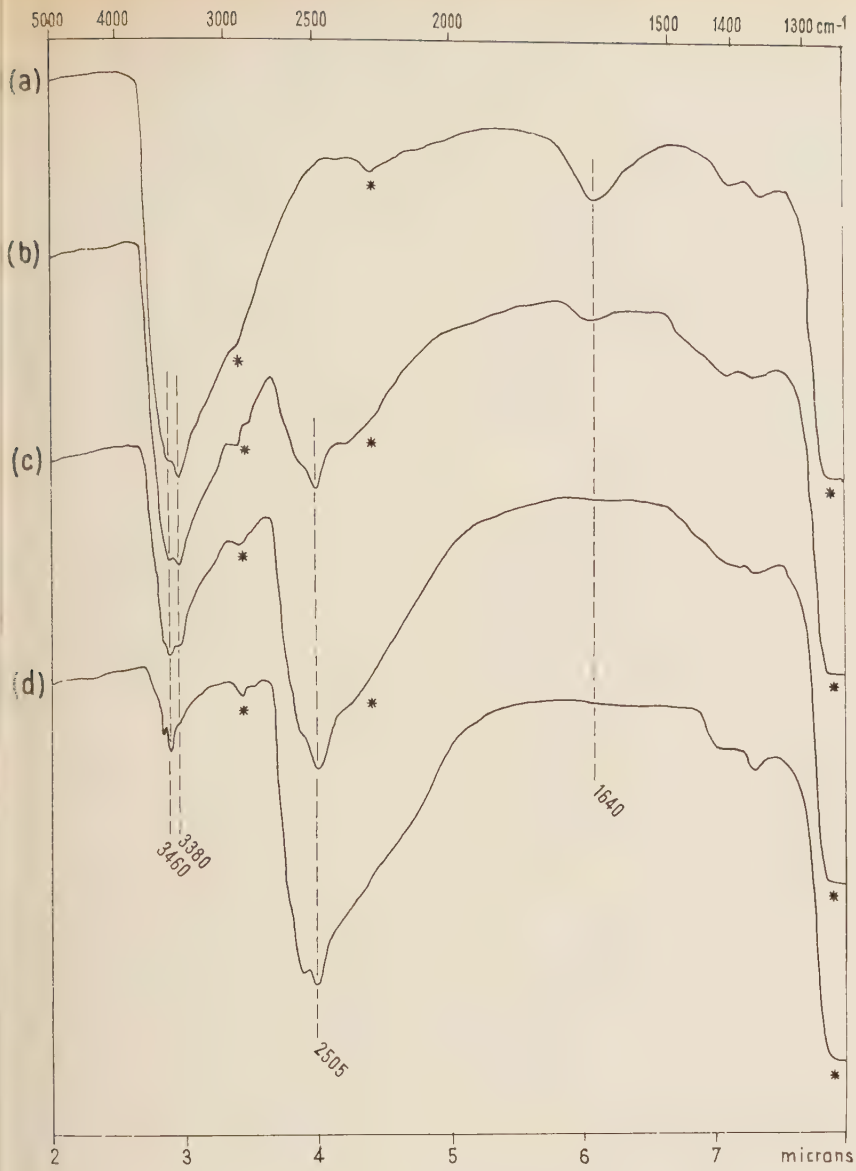


FIG. 22

Aluminate monocalcique

(a) à 10,5 molécules d'eau
(b) après deutériation à 51 %
(c) " " 79 %
(d) " " 94 %

5) Influence du taux d'hydratation du produit de départ.

Des essais de deutériation ont été effectués aussi sur des aluminates monocalciques ayant subi une déshydratation assez poussée, savoir CAH_4 et $CAH_{2,3}$; les réactions d'échange s'accompagnent alors d'une réhydratation par l'eau lourde.

Avec l'aluminate CAH_4, le taux de deutériation a été de l'ordre de 93 % après cinq jours de traitement par le procédé continu. Le spectre du produit obtenu est semblable à celui du produit deutérié finalement atteint en partant de CAH_{10}.

Avec l'aluminate $CAH_{2,3}$, le taux de deutériation a été de l'ordre de 92 % après huit jours de traitement par le procédé continu. Mais l'aspect de la bande de valence des OD n'est plus le même que dans les cas précédents ; sa structure est beaucoup moins fine et l'on n'observe plus nettement qu'un seul maximum vers 2 565 cm^{-1} (3,90 μ) ; celui qui se situait à 2 505 cm^{-1} ne se manifeste plus. On constate aussi d'importantes modifications dans la partie spectrale qui s'étend en deçà de 700 cm^{-1}. Ces faits doivent être en relation avec l'altération que subit le réseau de l'aluminate monocalcique quand sa déshydratation est trop poussée (voir 4.5.2).

6) Altération de l'aluminate monocalcique par deutériation prolongée.

Lorsque la deutériation de l'aluminate monocalcique est par trop prolongée, par exemple pendant 45 jours, la bande de valence des OD subit des modifications notables, de nouveaux maximums d'absorption devenant alors très nets. Nous avons reconnu que ces changements sont liés à une altération de l'aluminate, susceptible de se transformer chimiquement avec apparition de gibbsite et d'aluminates dicalcique et tricalcique. Aussi bien, lorsque l'aluminate monocalcique est abandonné dans des conditions identiques en présence de vapeur d'eau légère, observe-t-on également des modifications comparables dans la structure de la bande de valence des OH. De tels changements ne s'observent pas avec les autres aluminates dans les mêmes conditions, pour les mêmes durées ; d'ailleurs aucune modification n'est observable si l'aluminate n'a pas été amené, par broyage, à un état de division suffisamment poussé (grains de dimensions inférieures à 35 μ).

Corrélativement, on voit apparaître et se développer la bande de déformation de l'eau lourde dans la région de 1 205 cm^{-1} (8,30 μ) (*fig. 30*).

Vers 1 450 cm^{-1} on ne distingue qu'à peine la bande de déformation de la molécule HDO, très voisine de la bande des carbonates.

4) Bande des carbonates.

La bande des carbonates semble légèrement déplacée vers les grandes fréquences par rapport à ce qu'on observe dans le cas des produits non deutériés ; c'est ainsi que les deux maximums correspondent respectivement aux fréquences 1 420 et 1 375 cm^{-1} (7,03 et 7,28 μ) pour le produit le plus deutérié, au lieu de 1 410 et 1 360 cm^{-1} (7,10 et 7,35 μ) pour le produit non deutérié (*fig. 22*).

Il faut noter, par ailleurs, qu'il n'apparaît aucune bande nouvelle « N » entre la bande de déformation de l'eau et la bande des carbonates au cours de la deutériation alors que cette bande « N » se manifeste au cours de la déshydratation.

5.2.2. - Interprétation et discussion.

Il importe d'abord de souligner que le procédé de deutériation par pompages permet d'accélérer considérablement la réaction

d'échange ; on peut ainsi obtenir en des temps très courts, de l'ordre de quelques minutes, des taux de deutériation qui nécessitent plusieurs heures par le procédé continu. L'élimination de l'eau légère échangée facilite donc grandement la réaction de l'eau lourde. Il apparaît ainsi que l'accessibilité de l'aluminate monocalcique à l'eau lourde est grande. Cette facile accessibilité peut être la conséquence d'une structure feuilletée peu compacte, comme aussi d'une structure poreuse à rapprocher, dans une certaine mesure, de la structure amorphe d'un gel d'alumine. Peut-être ces deux facteurs interviennent-ils simultanément puisqu'il semble établi que l'aluminate monocalcique est le mélange d'une partie amorphe et d'une partie cristalline (voir 1.1).

On peut se demander si les bandes fines d'élongation des OH qu'on observe quand la deutériation est suffisamment poussée ne correspondraient pas à des hydroxyles appartenant aux parties les mieux cristallisées.

On peut retenir que la bande de déformation de l'eau n'est plus perceptible quand le taux de deutériation atteint 80 % environ, alors qu'elle est encore visible pour un taux de deutériation de 70 %. Un taux de deutériation de 80 % correspondrait à la composition globale CAH_2D_8, si l'on admet que la teneur en eau de l'aluminate monocalcique ne peut guère dépasser dix molécules par molécule d'alumine. Toutefois on ne peut tirer de tels résultats aucune conclusion d'ordre quantitatif, du fait que l'échange hydrogène-deutérium dans les molécules d'eau donne d'abord la molécule HDO, dont la bande de déformation est malheureusement difficilement discernable ; ainsi la bande de déformation de l'eau H_2O peut disparaître avant que tout l'hydrogène des molécules d'eau ait été échangé. Néanmoins, l'affinement final de la bande de valence des OH conduit à penser que l'échange des atomes d'hydrogène des groupes OH doit se produire moins rapidement que l'échange des atomes d'hydrogène dans les molécules d'eau.

5.3 - Aluminate dicalcique.

5.3.1. - Résultats expérimentaux.

1) Taux de deutériation.

L'aluminate dicalcique, comme l'aluminate monocalcique, se deutérie facilement ; ici encore le procédé discontinu par pompages accélère notablement la vitesse de réaction d'échange H_2O-D_2O, comme l'indiquent les *tableaux VII et VIII*.

TABLEAU VII

Taux de deutériation : procédé continu.

Durée	1 h	1 h 30 mn	12 jours
Taux de deutériation (%)	37	52	93

TABLEAU VIII

Taux de deutériation : procédé discontinu.

Durée	5 mn	15 mn	9 jours
Taux de deutériation (%)	70	85	94

2) Bandes de valence des OH et des OD.

Au début de la deutériation, l'aspect de la bande de valence des OH est peu modifié, puis, quand le taux de deutériation devient important, la bande change quelque peu d'aspect, certains maximums apparaissant plus accusés (*fig. 23*). Mais la deutériation n'a jamais été totale, pas plus que dans le cas de l'aluminate monocalcique ; il subsiste toujours une petite bande de valence des OH dont les maximums se situent approximativement entre 3 670 et 3 390 cm^{-1} (2,725 et 2,95 μ)

Corrélativement se développe la bande de valence des OD avec absorption principale à 2 575 cm^{-1} (3,885 μ) ; son aspect est semblable à celui de la bande de valence des OH du produit de départ. Les valeurs des rapports des fréquences des différents maximums observés sur les deux bandes de valence des OH et des OD diminuent légèrement quand les fréquences deviennent plus faibles.

3) Bandes de déformation de l'eau.

La bande de déformation de l'eau légère, nette encore après une heure et demie de deutériation continue, soit pour un taux de deutériation de 52 %, ne s'observe pratiquement plus après cinq minutes de deutériation discontinue, soit pour un taux de deutériation de 70 % (*fig. 23*). En même temps apparaît et se développe la bande de déformation de l'eau lourde vers 1 210 cm^{-1} (8,28 μ) (*fig. 32*).

4) Influence du taux d'hydratation du produit de départ.

Des essais de deutériation ont porté, non seulement sur l'aluminate C_2AH_8, mais aussi sur C_2AH_5 ; on retrouve dans les deux cas des spectres comparables.

Nous avons vu, à propos de la déshydratation, que si la teneur en eau de l'aluminate dicalcique est abaissée jusqu'à 4,3 molécules d'eau, la bande de valence des OH, au lieu de continuer à se rétrécir, va au contraire s'élargissant. De même, si l'on déshydrate, sous vide phosphorique, pendant deux mois et demi l'aluminate dicalcique fortement deutérié, la bande de valence des OD présente un aspect semblable à celui de la bande de valence des OH du composé $C_2AH_{4,3}$.

5.3.2. - Interprétation et discussion.

Comme pour l'aluminate monocalcique, la technique par pompages permet d'augmenter considérablement la vitesse de la réaction d'échange H_2O-D_2O. Donc, ici encore, l'accessibilité de l'aluminate à l'eau lourde est grande et elle est compatible avec l'existence d'une structure feuilletée.

Il faut retenir que la bande de déformation de l'eau est nette encore pour le produit à taux de deutériation de 52 %. Si l'on admet que le degré d'hydratation de l'aluminate dicalcique ne peut guère dépasser huit molécules d'eau par molécule d'alumine, la composition de ce produit correspondrait approximativement à $C_2AH_4D_4$. On est donc amené à penser qu'il y a échange simultané des OH d'hydroxydes et des OH de l'eau non chimiquement combinée. Cependant, pour un taux de deutériation de 70 % qui correspondrait à la composition $C_2AH_{2,4}D_{5,6}$, la bande de déformation de l'eau a pratiquement disparu. Il apparaît ainsi que, comme pour l'aluminate monocalcique, l'échange des atomes d'hydrogène des groupes OH doit se produire moins rapidement que l'échange des atomes d'hydrogène dans les molécules d'eau.

Il faut encore retenir que la déshydratation trop poussée de l'aluminate deutérié doit, comme dans le cas de l'aluminate non deutérié, s'accompagner d'une modification de structure.

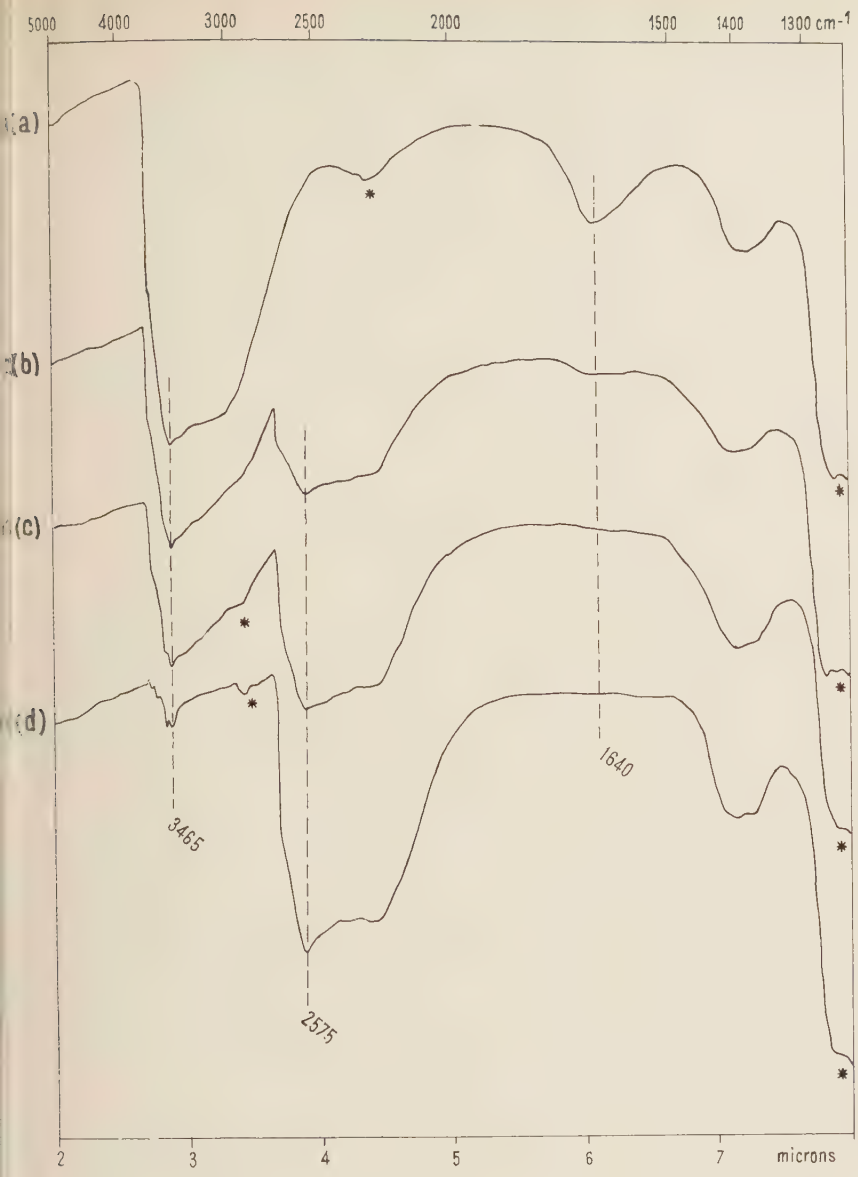


FIG. 23

Aluminate dicalcique

(a) à 8,3 molécules d'eau
(b) après deutériation à 52 %
(c) " " 70 %
(d) " " 94 %

Simultanément apparaît et se développe la bande de valence des OD. Elle aussi est très large et s'étend jusque vers 1 600 cm^{-1}; les deux maximums d'absorption principaux s'observent à 2 620 et 2 580 cm^{-1} (3,82 et 3,875 μ), le plus intense se situant à 2 620 cm^{-1} ; les fréquences sont ici encore divisées par 1,35 environ par rapport à celles des OH.

3) Bandes de déformation de l'eau.

Au fur et à mesure que se poursuit la deutériation, l'intensité relative de la bande de déformation de l'eau légère diminue d'importance. Elle a pratiquement disparu quand le taux de deutériation est de 59 % (*fig. 24*).

En même temps apparaît la bande de déformation de l'eau lourde vers 1 205 cm^{-1} (8,30 μ) (*fig. 35*). Il faut noter cependant que, même pour les produits deutériés au maximum, son intensité demeure faible.

4) Influence du taux d'hydratation du produit de départ.

On aboutit à des spectres identiques que l'on parte de C_4AH_{13} ou de C_4AH_7.

5.4 - Aluminate tétracalcique.

5.4.1. - Résultats expérimentaux.

1) Taux de deutériation.

Comme pour les aluminates mono- et dicalciques, le procédé discontinu par pompages accélère considérablement la substitution du deutérium à l'hydrogène, comme on le voit sur les *tableaux IX* et *X*.

Ainsi c'est pour l'aluminate tétracalcique que l'on atteint les taux de deutériation les plus élevés.

2) Bandes de valence des OH et des OD.

Au fur et à mesure que progresse la deutériation, la bande de valence des OH diminue d'importance ; en même temps, le maximum d'absorption le plus intense passe de 3 495 à 3 545 cm^{-1} (2,86 à 2,82 μ) (voir *fig. 24*), comme dans le cas de la déshydratation. La bande de valence des OH finit par devenir à peu près inexistante, la deutériation étant presque totale après une heure d'expérience par le procédé discontinu.

TABLEAU IX

Taux de deutériation : procédé continu.

Durée	20 mn	1 h	15 jours
Taux de deutériation (%)	32	39	94

TABLEAU X

Taux de deutériation : procédé discontinu.

Durée	45 s	1 mn 30 s	2 mn 30 s
Taux de deutériation (%)	10	26	59

Durée	8 mn	15 mn	1 h	22 h
Taux de deutériation (%)	89	92	97	98

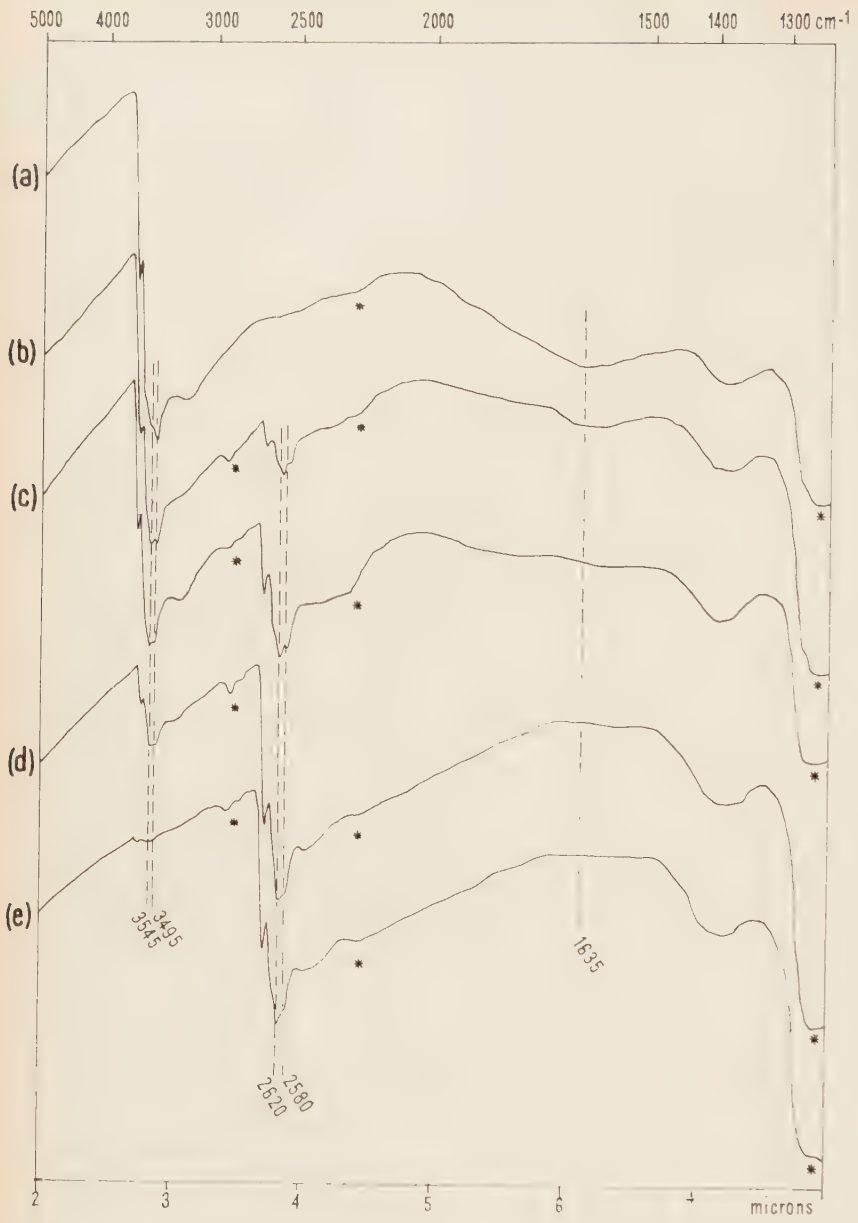


FIG. 24

Aluminate tétracalcique

(a) à 12,7 molécules d'eau
(b) après deutériation à 32 %
(c) " " 59 %
(d) " " 89 %
(e) " " 98 %

On peut s'interroger, si l'eau non chimiquement combinée est bien la première échangée, sur la question de savoir pourquoi la bande de valence des OH ne va pas se rétrécissant au cours de la deutériation comme au cours de la déshydratation. On est conduit à penser que la largeur de la bande est déterminée par les interactions entre groupements OH d'hydroxydes et molécules d'eau, en relation avec l'établissement de liaisons hydrogène. De telles liaisons vont nécessairement s'atténuant quand on déshydrate, alors que, par deutériation, des molécules HDO commencent par prendre la place de molécules H_2O, de telle sorte que des liaisons hydrogène subsisteraient. Autrement dit, la partie de la bande de valence des OH située vers les basses fréquences ne serait pas seulement attribuable aux vibrations des molécules d'eau, mais résulterait également des interactions entre hydroxyles et molécules d'eau.

Des relations analogues se retrouveraient pour les aluminates mono- et dicalciques où, comme il a été noté au chapitre 4, les liaisons hydrogène se manifestent à un moindre degré.

5.4.2. - Interprétation et discussion.

L'accessibilité à l'eau lourde, plus marquée encore que pour les aluminates mono- et dicalciques, est en accord avec l'hypothèse, avancée par BARRET, LAVANANT et RABOT (4), selon laquelle l'aluminate tétracalcique possèderait une structure lamellaire.

Du fait que la bande de déformation de l'eau est encore perceptible pour un taux de deutériation de 39 % (qui correspond approximativement à la composition $C_4AH_5D_5$, si l'on admet que le degré d'hydratation de l'aluminate tétracalcique ne peut guère dépasser treize molécules d'eau par molécule d'alumine), mais ne s'observe plus pour un taux de deutériation de 59 % (qui correspondrait de même approximativement à la composition $C_4AH_{5,3}D_{7,7}$), il résulte que la deutériation semble toucher nettement plus vite l'eau non chimiquement combinée que les OH d'hydroxydes, comme dans le cas de l'aluminate monocalcique et, à un moindre degré, celui de l'aluminate dicalcique.

5.5 - Monocarboaluminate de calcium.

5.5.1. - Résultats expérimentaux.

Le monocarboaluminate, s'il présente dans l'ensemble, lors de la deutériation, un comportement comparable à celui des aluminates hexagonaux, s'en distingue cependant par quelques caractéristiques particulières. D'abord, la technique des pompages ne permet d'augmenter que faiblement la vitesse des réactions d'échange. D'autre part, la deutériation s'accompagne de variations importantes dans les valeurs relatives des intensités d'absorption correspondant aux divers maximums de la bande de valence des OH. Enfin, on observe des modifications appréciables dans la forme de la bande de valence des OD quand on abandonne quelques semaines une préparation de produit partiellement deutérié.

1) Bandes de valence des OH et des OD.

Il se produit, au cours de la deutériation, des changements d'aspect de la bande de valence des OH comparables à ceux

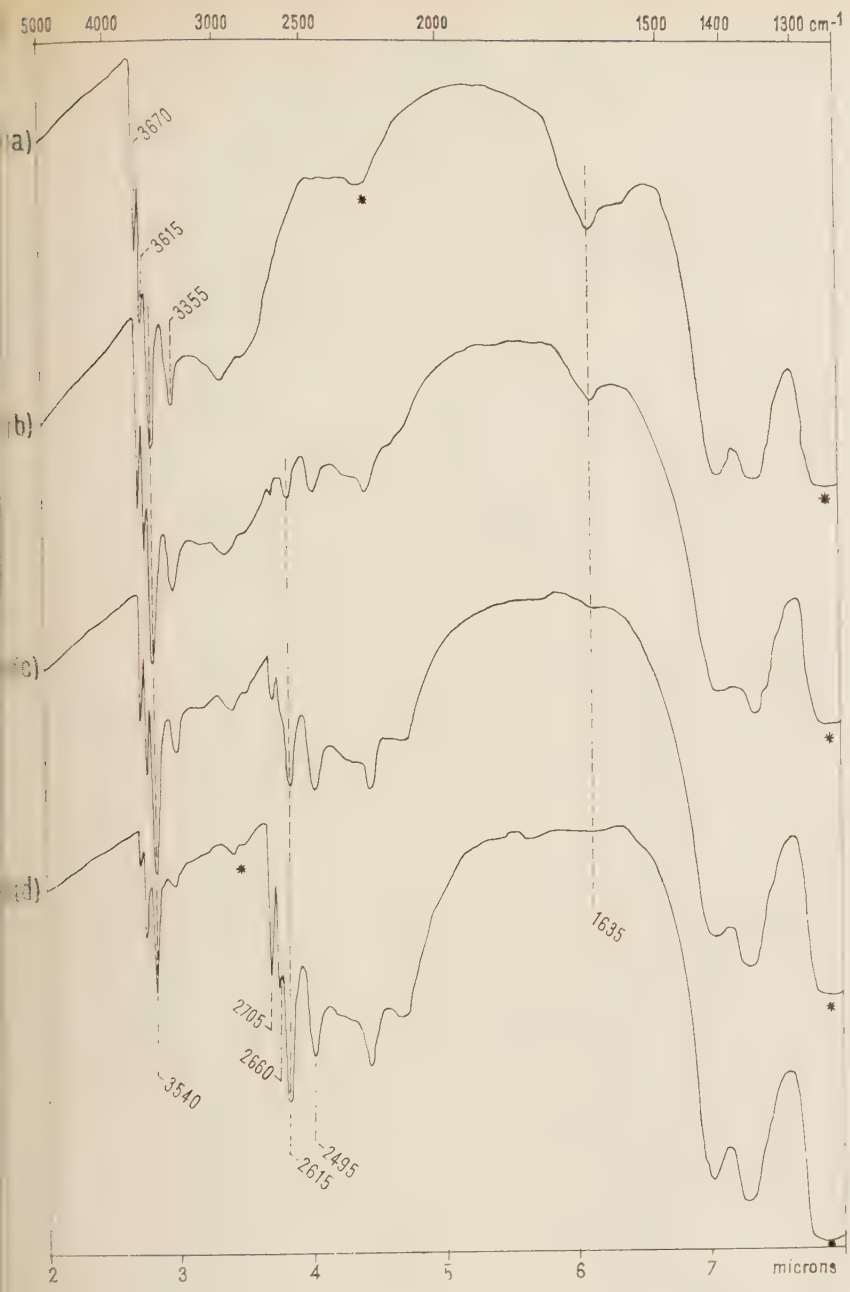


FIG. 25

Monocarboaluminate de calcium
(a) à 11,7 molécules d'eau
(b) après 1 H. de deutériation
(c) " 16 H. "
(d) " 7 mois "

Corrélativement, on voit apparaître et s'intensifier la bande de valence des OD, la partie située vers les plus faibles fréquences se développant plus vite que celle située vers les grandes fréquences. Les deux maximums principaux sont respectivement situés à 2 615 cm^{-1} (3,825 μ) et 2 495 cm^{-1} (4,01 μ) ; ils correspondent aux deux maximums situés à 3 540 et 3 355 cm^{-1} sur la bande de valence des OH, avec des rapports isotopiques de l'ordre de 1,35.

2) Taux de deutériation.

Du fait des variations importantes qui viennent d'être signalées dans les formes des bandes de valence des OH et des OD, on se heurte, pour l'évaluation des taux de deutériation suivant la méthode adoptée, à une incertitude qui ne s'était pratiquement pas rencontrée pour les aluminates ; les valeurs calculées sont, en effet, très variables suivant qu'on fait choix, comme terme de référence, du maximum d'absorption situé à 3 540 cm^{-1} sur la bande de valence des OH ou de celui situé à 3 355 cm^{-1}, ainsi qu'en témoignent les résultats relatés dans les *tableaux XI et XII*.

Il y a lieu de penser que le taux de deutériation global vrai est compris entre les deux valeurs extrêmes ainsi calculées. On voit qu'on ne réussit pas à atteindre des taux de deutériation aussi élevés qu'avec les aluminates hexagonaux et que le procédé discontinu par pompages n'accélère pas de façon très notable les échanges.

TABLEAU XI

Taux de deutériation : procédé continu.

Durée		1 h	2 h	4 h	8 h	16 h	23 h	46 h	13 jours	2 mois	7 mois
Position des maximums	3 540 cm^{-1}	24	27	35	45	49	51	56	65	76	81
	3 355 cm^{-1}	39	45	56	67	72	75	81	87	91	91

notés au cours de la déshydratation. La partie de la bande située vers les grandes fréquences conserve la même allure générale, avec un maximum d'absorption principal à 3 540 cm^{-1} (2,825 μ) et d'autres maximums à 3 670 et 3 615 cm^{-1} (2,725 et 2,765 μ) ; par contre, la partie de la bande située vers les basses fréquences s'atténue progressivement, en particulier le maximum correspondant à 3 355 cm^{-1} (2,98 μ) (*voir fig. 25*).

TABLEAU XII

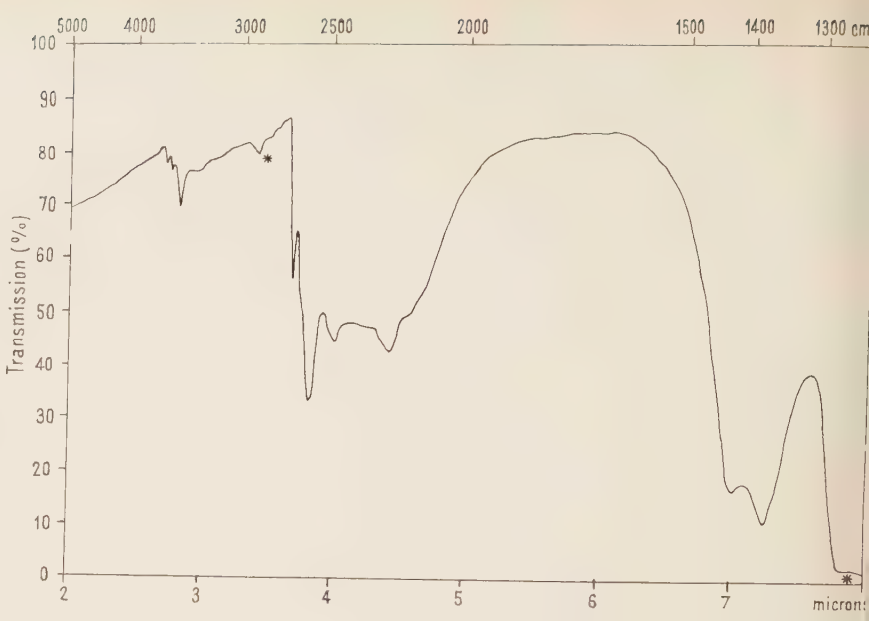
Taux de deutériation : procédé discontinu.

Durée		1 heure	5 jours
Position des maximums	3 540 cm^{-1}	31	62
	3 355 cm^{-1}	49	85

FIG. 26

Monocarboaluminate de calcium

Produit de deutériation (12 j.) de l'hydrate à 6,2 H_2O



3) Influence du taux d'hydratation du produit de départ.

Ainsi, avec le monocarboaluminate à 11 H_2O, la deutériation n'est jamais que partielle ; même si on prolonge pendant des mois l'exposition à la vapeur d'eau lourde, on n'atteint pas les taux de deutériation très élevés trouvés pour les aluminates. Par contre, en partant d'un produit très déshydraté par séjour sous vide phosphorique et de teneur en eau correspondant à 6,2 molécules par molécule d'alumine, la deutériation peut devenir presque totale (*fig. 26*).

4) Bandes de déformation de l'eau.

La bande de déformation de l'eau légère, importante pour le produit initial, disparaît progressivement. Elle devient presqu'imperceptible après les deutériations continues de 23 ou 46 heures qui correspondent à des taux de deutériation respectivement compris entre 51 et 75 % ou entre 56 et 81 %.

En même temps apparaît la bande de déformation de l'eau lourde vers 1 200 cm^{-1} (8,33 μ), bande dont l'importance va croissant avec le taux de deutériation (*fig. 37*).

5) Bande des carbonates.

La bande des carbonates se déplace légèrement vers des fréquences plus élevées au cours de la deutériation ; c'est ainsi que les deux maximums observés vers 1 410 et 1 360 cm^{-1} (7,08 et 7,35 μ) sur le spectre du produit de départ sont situés respectivement vers 1 430 et 1 375 cm^{-1} (7,00 et 7,28 μ) sur le spectre du produit le plus deutérié (*fig. 25*).

Il faut signaler par ailleurs qu'il n'apparaît aucune absorption nouvelle entre la bande de déformation de l'eau et la bande des carbonates.

6) Déshydratation du monocarboaluminate deutérié.

Nous avons indiqué, à propos de la déshydratation du monocarboaluminate, que pour des teneurs en eau abaissées jusqu'à 6,5 ou 6,2 molécules d'eau, l'aspect de la bande de valence des OH était profondément modifié (voir 4.4.1). De même, si l'on déshydrate sous vide phosphorique pendant environ deux mois et demi le monocarboaluminate fortement deutérié, la bande de valence des OD acquiert un aspect comparable à celui de la bande de valence des OH des composés très déshydratés.

La déshydratation du produit deutérié s'accompagne, elle aussi, de l'apparition d'une bande nouvelle (bande N) correspondant à des fréquences un peu plus grandes que celles de la bande des carbonates (voir 5.6).

7) Evolution des spectres.

Après examen spectroscopique, les préparations des produit deutériés ont été conservées entre lames (dans un dessiccateu contenant de l'Actigel) et réexaminées après des temps variable pouvant aller jusqu'à plus d'un mois. On a pu mettre en évidenc une nette évolution des spectres, alors que rien de comparable n'a été observé avec les aluminates. Cette évolution se manifeste tou spécialement sur la bande de valence des OD, comme on le not sur la *figure 27* relative à l'échantillon deutérié huit heures e continu ; on voit que, quinze jours après la deutériation, cer tains maximums se sont accusés alors que d'autres se sont estom pés ; de façon générale, les bandes dont les fréquences sont le plus faibles (inférieures à 2 600 cm^{-1}) diminuent d'intensit tandis que les bandes de fréquences plus élevées augmenten d'intensité ; c'est ainsi que le point d'inflexion situé à 2 66 cm^{-1} (3,76 μ) se transforme en un maximum bien accusé.

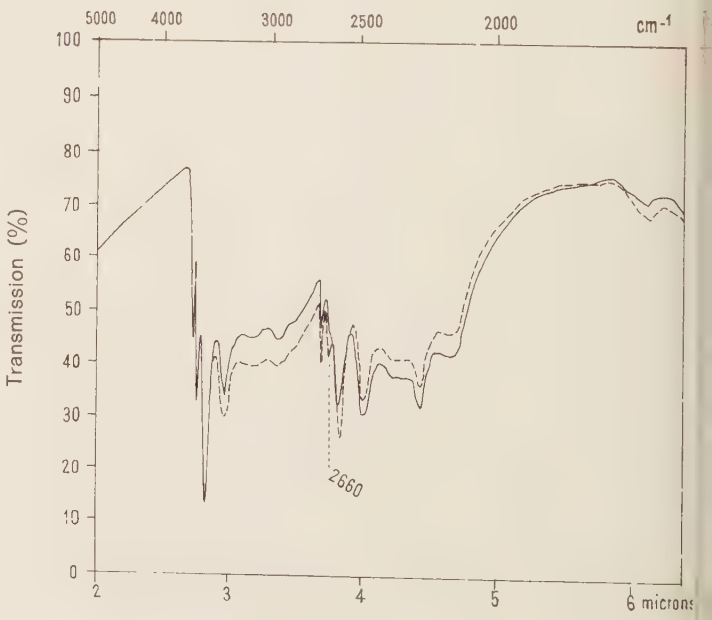


FIG. 27 **Monocarboaluminate de calcium deutérié**

Evolution en fonction du temps :

——— au temps t = 0

------ après 15 jours

TABLEAU XIII

Evolution des taux de deutériation apparents en fonction du temps : procédé continu.

Durée de la deutériation	1 heure		8 heures		16 heures		2 mois	
Evolution	$t = 0$	$t = 23$ jours	$t = 0$	$t = 15$ jours	$t = 0$	$t = 15$ jours	$t = 0$	$t = 27$ jours
Position des maximums $3\,540\ cm^{-1}$	24	32	45	50	49	55	76	78
Position des maximums $3\,355\ cm^{-1}$	39	35	67	59	72	65	91	89

Si l'on reprend le calcul des taux de deutériation en prenant comme termes de référence les deux maximums de la bande de valence des OH situés à 3 540 cm^{-1} (2,825 μ) et 3 355 cm^{-1} (2,98 μ), on constate que les deux valeurs extrêmes se sont rapprochées, ainsi qu'il résulte de l'examen des *tableaux XIII et XIV* où t représente le temps écoulé après la fin de l'essai de deutériation.

TABLEAU XIV

Evolution des taux de deutériation apparents en fonction du temps : procédé discontinu.

Durée de la deutériation	1 heure		5 jours	
Evolution	$t = 0$	$t =$ 31 jours	$t = 0$	$t =$ 13 jours
Position des maximums :				
3 540 cm^{-1}	31	40	62	67
3 355 cm^{-1}	49	43	85	81

5.5.2. - Interprétation et discussion.

Il est remarquable que le fait de procéder à des pompages n'augmente pas de façon importante la vitesse des réactions d'échange, comme dans le cas des aluminates hexagonaux. La vitesse de la deutériation est donc ici incontestablement plus petite ; ce fait peut tenir soit à ce que le réseau cristallin est moins accessible à la vapeur d'eau lourde, soit à ce que les molécules d'eau ont une moins grande mobilité.

Il faut tenir compte aussi de ce que, contrairement au cas des aluminates pour lesquels on retrouve, par exposition à la vapeur d'eau lourde, des résultats sensiblement comparables quand on part de produits plus ou moins hydratés, on constate, dans le cas du monocarboaluminate, une nette différence d'accessibilité à l'eau lourde suivant le degré d'hydratation du produit de départ. La deutériation peut devenir presque totale si le produit a subi, au préalable, une déshydratation suffisamment poussée et l'on peut se demander si une telle attitude ne serait pas en relation avec l'existence d'une structure à tendance zéolitique, des canaux pouvant se trouver libérés du fait de la déshydratation.

C'est, d'autre part, dans le seul cas du monocarboaluminate, que la deutériation s'accompagne, dès le départ, de modifications de la bande de valence des OH comparables à celles qu'on observe au cours de la déshydratation. Les variations observées témoignent que les échanges sont sélectifs ; la partie de la bande située vers les basses fréquences est la plus rapidement touchée, ce qui semble indiquer que l'eau chimiquement non combinée serait la plus rapidement échangée. Ce comportement du monocarboaluminate peut être en relation avec sa moindre vitesse de deutériation. Aussi bien, est-ce dans le seul cas du monocarboaluminate qu'a été observée une évolution des spectres au cours du temps après l'exposition à la vapeur d'eau lourde ; cette évolution témoigne d'une redistribution interne des atomes d'hydrogène et de deutérium et s'effectue dans un sens tel que tendent à s'atténuer les différences de sélectivité. Il serait ainsi possible de séparer ici, du fait de leur plus grande lenteur, diverses étapes dans les échanges ; par contre, pour les aluminates, du fait de la plus grande rapidité de ces échanges, on ne pourrait plus saisir d'étapes intermédiaires et l'on n'observerait que le système de redistribution final.

On doit retenir à ce sujet que les modifications dans la forme des bandes de valence des OD et des OH sont d'autant plus marquées que le produit a été soumis moins longtemps à l'action de la vapeur d'eau lourde. Au contraire, dans le cas d'une expérience prolongée, l'état de redistribution a le temps de s'établir, de telle sorte que les bandes de valence des OH et OD peuvent avoir des formes comparables.

Au total, si la deutériation est partiellement sélective pour tous les aluminates hexagonaux, le monocarboaluminate est le seul pour lequel le phénomène se traduit de façon aussi nette par une modification dans l'aspect des bandes de valence des OH et des OD. Mais c'est aussi dans le seul cas du monocarboaluminate que les bandes de valence des OH et des OD présentent, dans leur ensemble, une structure aussi nette avec un nombre aussi important de maximums.

5.6 - « Bande N » et déshydratation des produits deutériés.

Nous avons signalé, au chapitre précédent, que la disparition de la bande de déformation de l'eau s'accompagne de l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption, située entre la bande de déformation de l'eau et la bande des carbonates ; nous l'avons dénommée « bande N ». Située entre 1 550 et 1 470 cm^{-1}, elle est d'autant plus forte que la déshydratation a été plus poussée et c'est pour le monocarboaluminate qu'elle est la plus intense. Il était intéressant de savoir ce qu'il advenait de cette bande dans le cas des produits deutériés.

Notons d'abord que la bande N n'apparaît pas au cours des deutériations ; mais on la retrouve quand on soumet à la déshydratation des produits deutériés. Nos essais ont porté sur le monocarboaluminate et l'aluminate dicalcique ; la deutériation des échantillons a été prolongée plusieurs mois puis les produits deuté-

riés ont été abandonnés plusieurs mois dans le vide phosphorique. On voit réapparaître, dans ces conditions, la bande N, peu accusée dans le cas de l'aluminate dicalcique, très forte dans celui du monocarboaluminate (*fig. 28*) ; la bande est très légèrement déplacée vers les plus basses fréquences par rapport à ce qu'on observe quand il n'y a pas eu d'échange en présence de vapeur d'eau lourde.

FIG. 28

On peut donc affirmer que la bande N n'est pas due à des vibrations de liaisons OH ; non seulement elle ne se déplace guère, mais aucune bande nouvelle ne s'observe qui serait due aux liaisons OD. Il se confirme ainsi que la bande est probablement liée à la présence de carbonates ; elle est effectivement d'autant plus forte que la teneur en carbonates est plus grande et elle n'est vraiment intense que dans le cas du monocarboaluminate. Du fait qu'elle est faiblement déplacée vers les basses fréquences quand les produits ont été deutériés, on peut se demander si le groupement carbonate, responsable de l'absorption, ne serait pas lié à un hydroxyle.

5.7 - Conclusions.

1. — Les essais de deutériation, par échange avec de la vapeur d'eau lourde, ont permis de mettre en évidence des différences très nettes d'accessibilité des différents aluminates aux molécules d'eau lourde.

a) L'aluminate tricalcique résiste à tout échange et il faut sans doute incriminer un manque d'accessibilité lié à la structure compacte ; cependant le produit deutérié a pu être préparé directement.

b) Les autres aluminates peuvent être rapidement deutériés si les molécules d'eau libérées au cours des échanges sont éliminées par des pompages ; on a pu atteindre ainsi des taux d deutériation élevés, allant jusqu'à 98 % pour l'aluminate tétra calcique. La facile accessibilité s'accorde avec l'existence de struc tures feuilletées ou éventuellement aussi de structures poreuse

c) La vitesse de deutériation du monocarboaluminate est plu faible ; cela peut tenir soit à une moindre accessibilité du résea soit à une moindre mobilité des molécules d'eau. Du fait que l deutériation peut devenir presque totale si le monocarboaluminat a été au préalable soumis à déshydratation, on est conduit soupçonner l'existence d'une structure zéolitique.

2. — Au fur et à mesure que la deutériation se poursuit, o voit s'atténuer les bandes de valence des OH, s'atténuer et dispa raître la bande de déformation de l'eau ; simultanément se déve loppent les bandes de valence des OD, les bandes de déformatio des molécules HDO et D_2O. De façon générale, il y a corres pondance entre les formes des bandes de valence des OD et de OH, les déplacements se faisant dans le rapport isotopique, soi approximativement de l'ordre de 1,35.

3. — La bande de déformation de l'eau ne disparaît qu lorsqu'on atteint des taux de deutériation suffisamment élevés, d telle sorte qu'on est amené à penser qu'il y a échange simultan de l'eau moléculaire et des hydroxyles, mais que ces échanges son plus rapides pour les molécules d'eau que pour les hydroxyle Les vitesses relatives de ces deux types d'échange apparaissen quelque peu variables avec la nature des aluminates ; c'est ains que l'eau moléculaire est relativement plus vite échangée pou l'aluminate tétracalcique que pour l'aluminate dicalcique.

4. — Les bandes de valence des OH des aluminates n subissent pas les mêmes changements au cours de la deutériatio qu'au cours de la déshydratation. En particulier, pour l'aluminat tétracalcique, la bande de valence des OH ne va pas se rétré cissant lors de la deutériation comme lors de la déshydratatior bien que l'eau moléculaire soit la plus rapidement échangée ; o est ainsi conduit à penser que la partie de la bande située ver les basses fréquences ne serait pas seulement attribuable au vibrations des molécules d'eau, mais résulterait aussi d'interaction entre hydroxyles et molécules d'eau, s'accompagnant de l'éta blissement de liaisons hydrogène. De telles liaisons vont néces sairement s'atténuant quand on déshydrate, alors que, par deuté riation, des molécules HDO commencent par prendre la plac des molécules H_2O. Des relations analogues se retrouvent pou les aluminates mono- et dicalciques, dont les liaisons hydrogèn se manifestent à un moindre degré.

5. — Dans le cas de l'aluminate monocalcique, la bande d valence des OH acquiert, pour des deutériations suffisammen poussées, une structure fine qui ne s'observait pas lors de l déshydratation ; les bandes d'élongation des OH, qui se mani festent ainsi pour les taux de deutériation élevés, corresponden peut-être à des hydroxyles appartenant aux parties les mieu cristallisées. De façon générale, le fait que, même par contact trè prolongé avec la vapeur d'eau lourde, la deutériation ne soi jamais totale pour aucun aluminate conduit à se demander s les bandes résiduelles d'élongation des OH ne seraient pas attri buables aux parties les mieux cristallisées où les échanges seraien les plus malaisés.

6. — Le comportement particulier du monocarboaluminat doit être souligné. D'une part, la bande de valence des OH pré sente, au cours de la deutériation, des modifications comparable

celles qu'on observe au cours de la déshydratation, la partie de la bande située vers les basses fréquences étant la plus rapidement touchée. D'autre part, les spectres sont susceptibles d'évoluer après l'exposition à la vapeur d'eau lourde, ce qui témoigne d'une redistribution interne des atomes d'hydrogène et de deutérium. Il est vraisemblable que ces deux caractéristiques sont toutes deux en relation avec la moindre vitesse de deutériation du monocarboaluminate ; la lenteur même des échanges permettrait de séparer ici diverses étapes, alors que, du fait de la plus grande rapidité des échanges, on n'observerait pour les aluminates que le stade final après redistribution.

7. — Au total, les changements observés dans les formes des bandes au cours des deutériations conduisent à penser que la distinction pure et simple entre eau chimiquement combinée et eau moléculaire n'est pas suffisante. D'une part, il faut tenir compte d'interactions entre hydroxyles et molécules d'eau ; d'autre part, des subdivisions doivent être établies, du fait que le rôle de l'eau peut être différent suivant les sites, certains sites se prêtant mieux aux échanges que d'autres.

8. — La position de la bande des carbonates n'est qu'à peine modifiée par la deutériation ; on constate seulement une faible augmentation de la fréquence ; il est regrettable que la présence inévitable de cette bande vienne contrarier l'observation de la bande de déformation de la molécule HDO.

9. — On retrouve, quand on déshydrate les produits deutériés, la même nouvelle bande (bande N) entre la bande des carbonates et la bande de déformation de l'eau, que lorsqu'on déshydrate les produits non deutériés ; on n'observe qu'un très léger déplacement vers les plus basses fréquences. C'est là le témoignage que cette bande n'est pas liée à des vibrations d'hydroxyles dont les atomes d'hydrogène ne sauraient exercer, au plus, qu'une influence indirecte

CHAPITRE 6

SPECTRES DES ALUMINATES DE CALCIUM ENTRE 1300 et 250 cm^{-1}

L'étude des produits de déshydratation ou de deutériation, dans le domaine spectral compris entre 5 000 et 1 300 cm^{-1}, a permis de mettre en évidence divers traits caractéristiques relatifs aux structures, comme aussi parfois quelques données cinétiques d'ordre qualitatif, ainsi qu'il a été montré dans les chapitres 4 et 5.

Dans le domaine des fréquences plus faibles, que nous allons maintenant considérer, les interprétations sont plus délicates et l'on se heurte à des difficultés dans l'attribution même des bandes. D'une part, on manque d'éléments suffisants de référence ou de comparaison ; d'autre part, les bandes sont souvent fort larges et l'on observe fréquemment des recouvrements de bandes ; par ailleurs, certaines bandes, apparemment attribuables à des vibrations de groupes métal-oxygène, manifestent cependant de légers déplacements par déshydratation ou par deutériation.

Nous allons nous en tenir à l'exposé des principaux résultats, en comparant les spectres des produits à différents degrés d'hydratation et ceux des composés deutériés.

Comme dans le proche infrarouge, on retrouve d'assez grandes analogies entre les spectres de l'aluminate dicalcique, de l'aluminate tétracalcique et du monocarboaluminate, tandis que l'aluminate tricalcique et l'aluminate monocalcique présentent chacun un comportement particulier.

6.1 - Vibrations intéressant les liaisons OH.

En ce qui concerne les diverses bandes attribuables à des liaisons OH, certaines sont communes à tous les aluminates, alors que d'autres sont spécifiques des composés étudiés. Nous examinerons d'abord les premières.

6.1.1. - Absorption commune à tous les aluminates.

1. — Les aluminates, à leur degré d'hydratation maximal, présentent en général une vaste région d'absorption assez intense, sans bandes nettement isolées, entre 1 100 et 850 cm^{-1} (9,1 et 11,8 μ) (*fig. 29, 31, 33, 34, 36*).

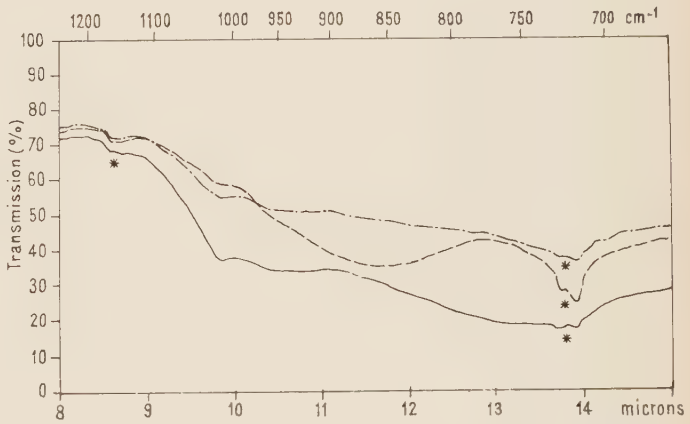


FIG. 29

Après déshydratation partielle l'allure générale des spectres ne subit pas de profonds changements comme c'était le cas entre 5 000 et 1 300 cm^{-1} ; on ne constate qu'une légère diminution du vaste fond continu d'absorption et aussi un aplatissement et un élargissement de certaines bandes, avec parfois un léger déplacement des maximums ; ce phénomène est particulièrement sensi-

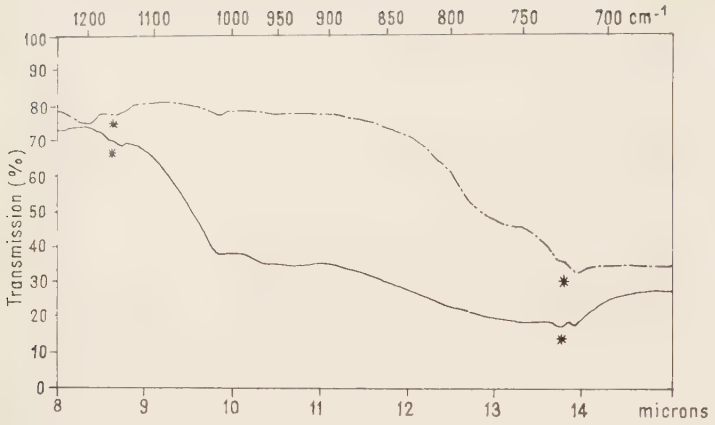


FIG. 30

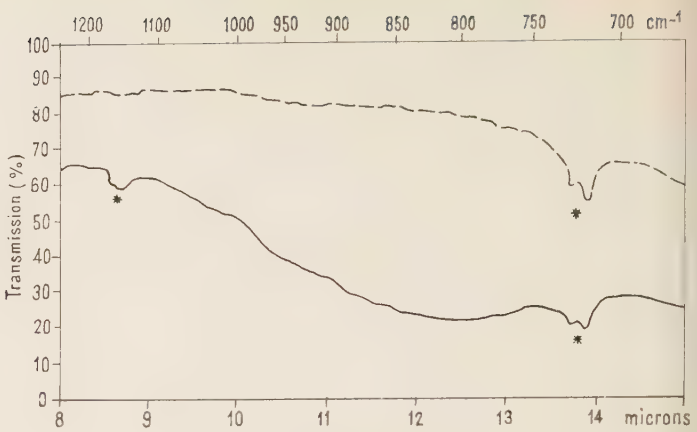


FIG. 33

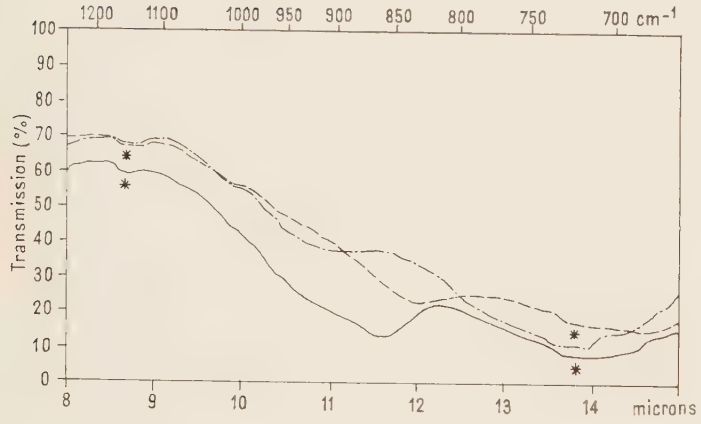


FIG. 31

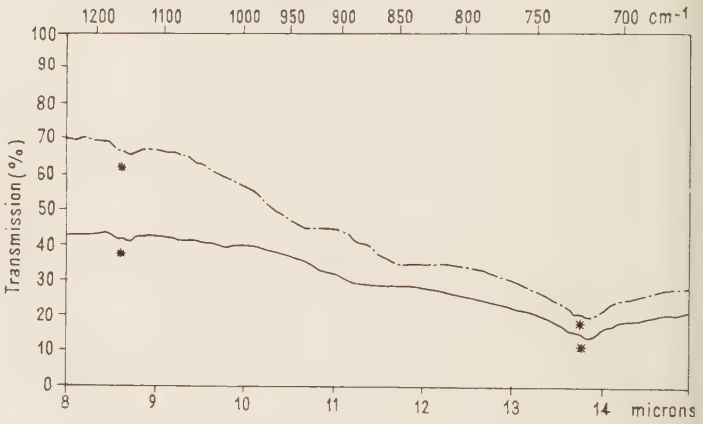


FIG. 34

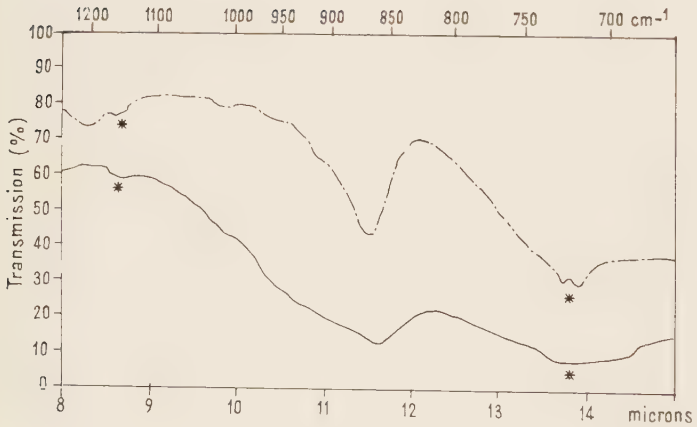


FIG. 32

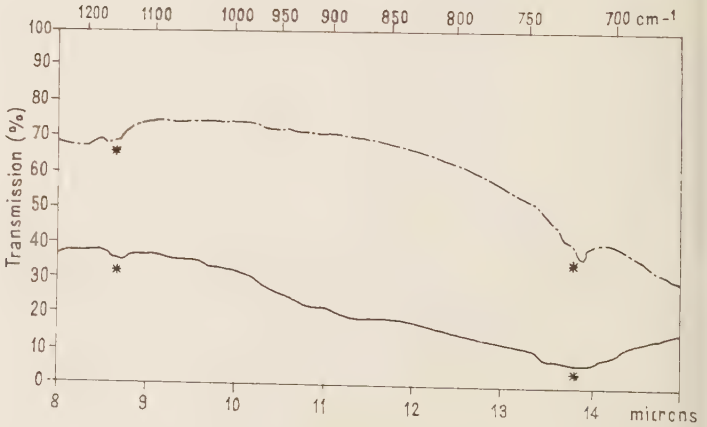


FIG. 35

le dans le cas de l'aluminate dicalcique pour la bande située à 62 cm^{-1} (11,60 μ) (*fig. 31*). Ce décalage de la position des andes d'absorption peut résulter de ce que certaines liaisons se rouvent modifiées par suite du départ progressif de l'eau.

Pour l'aluminate monocalcique, il faut signaler que les spec-res des composés allant de CAH_{10} à CAH_4 présentent la même llure, mais que, pour les teneurs en eau inférieures à 4 molé-ules, une bande apparaît nettement dans la région de 850 cm^{-1} 11,8 μ) (*fig. 29*). De même pour le monocarboaluminate, jusqu'à ne teneur en eau voisine de 8 molécules, le spectre ne subit pas e grandes modifications ; ce n'est plus le cas pour le composé rès déshydraté à 6,2 molécules d'eau pour lequel on observe un platissement des bandes (*fig. 36*).

2. — En revanche, la deutériation modifie assez nettement les pectres.

Signalons d'abord que les spectres des produits deutériés (*fig. 0, 32, 35, 37*) présentent vers 1 200 cm^{-1} (8,3 μ) la bande de léformation de l'eau lourde.

Après deutériation, le fond continu d'absorption situé entre 100 et 850 cm^{-1} tend à disparaître et, corrélativement, on voit pparaître une large région d'absorption en dessous de 800 cm^{-1} 12,5 μ). La vaste zone d'absorption observée en dessous de 1 100 m^{-1} est donc due aux vibrations de déformation des groupes OH.

C'est dans le cas de l'aluminate tricalcique que le phénomène st le plus net. La large bande de déformation des hydroxyles bservée à 800 cm^{-1} (12,50 μ), dont la fréquence est plus basse ue pour les autres aluminates, apparaît vers 600 cm^{-1} (16,7 μ) uand on passe à C_3AD_6 (*fig. 33* et *41*).

Pour l'aluminate dicalcique, en revanche, la forte bande à 862 cm^{-1} (11,60 μ) subsiste en partie après deutériation (*fig. 32*), e qui conduit à attribuer cette bande à une liaison métal-oxygène (voir 6.2.2.-6°).

Avec le monocarboaluminate, la deutériation, même prolongée, laisse toujours subsister une série de bandes si l'on part du composé à 11 H_2O; si, au contraire, on deutérie un produit très léshydraté (6,2 H_2O), on n'observe plus qu'une bande de faible ntensité vers 885 cm^{-1} (11,3 μ), se détachant sur un fond continu d'absorption moins intense (*fig. 37*). Il semble donc bien, comme l'indiquaient les résultats obtenus entre 5 000 et 1 300 cm^{-1}, que le composé très hydraté est moins accessible à la vapeur d'eau lourde que le composé très déshydraté.

Sur les spectres des produits deutériés, on remarque qu'il subsiste deux très faibles bandes vers 1 020 et 960 cm^{-1} (9,8 et 10,4 μ), plus marquées dans le cas des aluminates mono- et dicalciques. Ces fréquences correspondent aux vibrations de déformation des hydroxyles de la gibbsite (32). Celle-ci résistant à toute tentative de deutériation en phase vapeur (voir *annexe A*), on peut donc penser, par analogie, que ces bandes résiduelles seraient attribuables aux vibrations de déformation des hydroxyles des corps étudiés dans leurs parties les mieux cristallisées, qui résisteraient également à la deutériation. A ce sujet on a déjà constaté, rappelons-le, que la bande de valence des OH ne disparaissait jamais entièrement après deutériation.

3. — Sur les spectres de tous les aluminates à degré d'hydratation maximal, à l'exception de l'aluminate tricalcique, on observe, dans la région 750-720 cm^{-1} (13,3-13,9 μ), une forte absorption qui s'atténue beaucoup après deutériation (*fig. 30, 32, 35, 37*) et que l'on retrouve alors en dessous de 600 cm^{-1} (16,7 μ) (*fig. 38, 40, 42, 44*). En fait, la bande OH à 750-720 cm^{-1} disparaît pour être remplacée par une bande OD qui correspond aux groupes OH absorbant vers 950-1 100 cm^{-1}.

Ces chevauchements entre les diverses absorptions ne facilitent pas l'étude des variations spectrales qui interviennent après deutériation. On peut dire cependant, là encore, que l'absorption des produits très hydratés vers 750-720 cm^{-1} correspond, au moins en partie, à des vibrations de déformation des groupes OH.

Signalons un fait particulier qui concerne le monocarboaluminate et, à un degré moindre, les aluminates di- et tétracalciques. Quand on examine les spectres de ces différents aluminates entre 650 et 550 cm^{-1} (15,4 et 18,2 μ) il apparaît quel que soit le degré d'hydratation des produits, une absorption continue qui ne se retrouve pas sur les spectres de ces mêmes produits deutériés (*fig. 40, 42, 43, 44*). Cette absorption n'est pas attribuable à des vibrations OH, car, dans la région des vibrations OD correspondantes, c'est-à-dire entre 480 et 400 cm^{-1} environ (20,8 et 25 μ), on ne constate aucune absorption nouvelle. L'origine de ce phénomène pourrait être le remplacement des protons par des deutons.

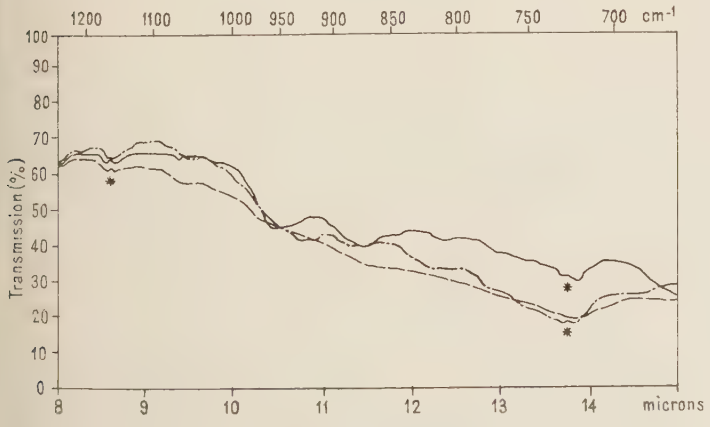


FIG. 36

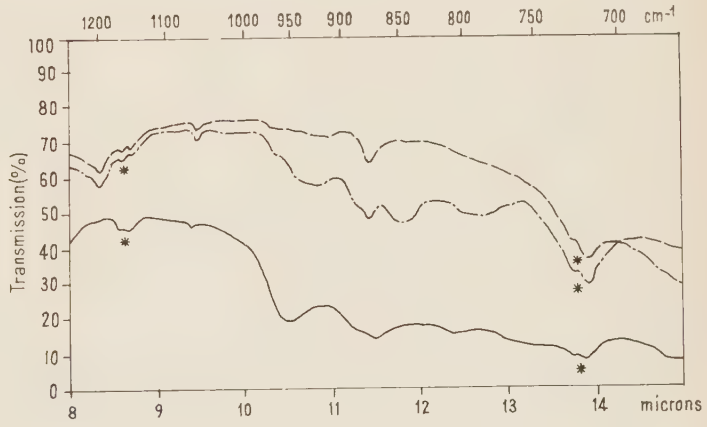
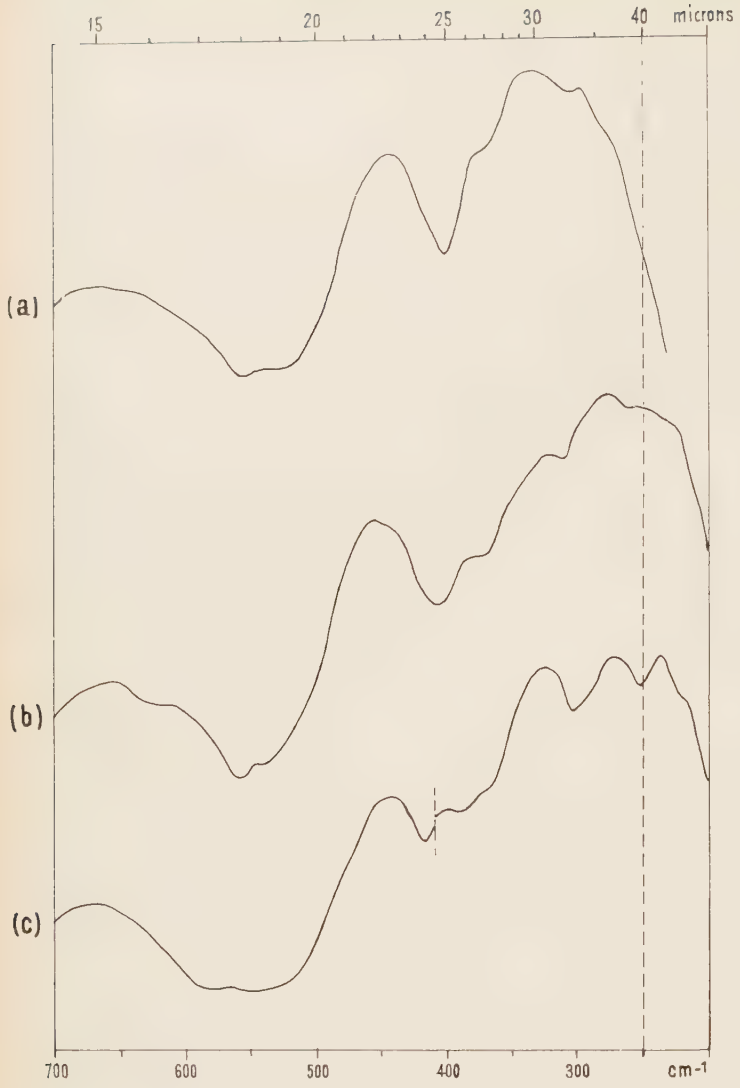


FIG. 37



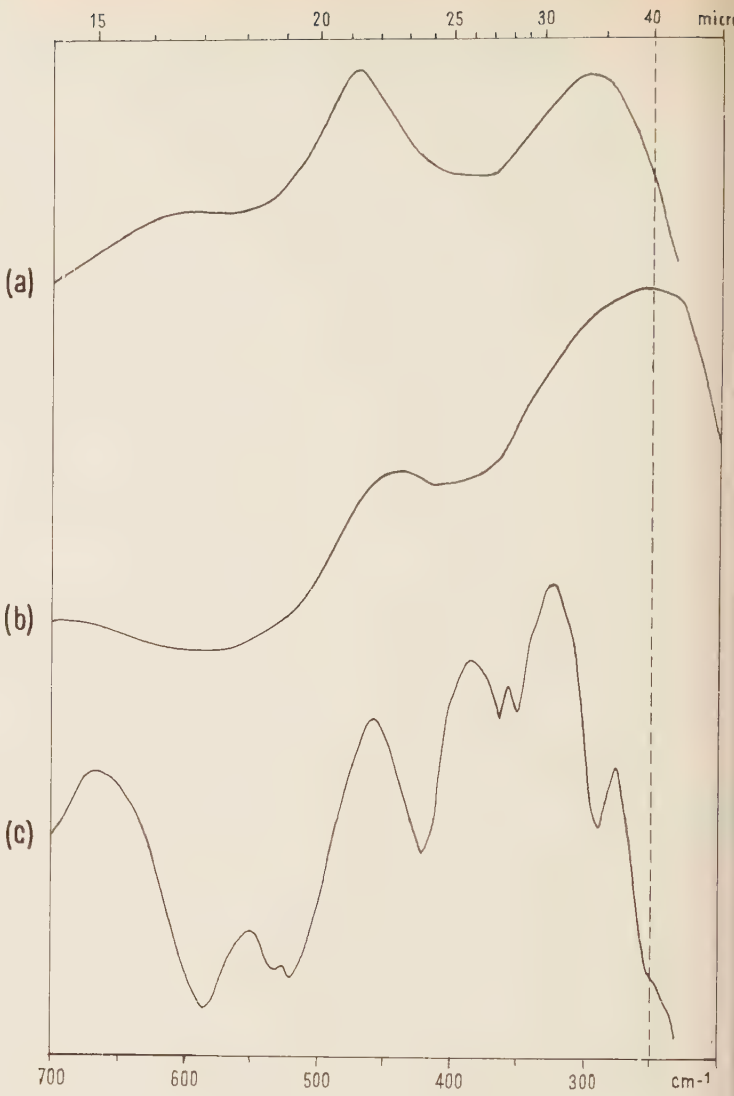
Aluminate monocalcique

(a) à 10,5 molécules d'eau

(b) à 4,0 molécules d'eau

(c) après deutériation à 92%

FIG. 38



Aluminate monocalcique

(a) à 2,3 molécules d'eau

(b) produit de deutériation (92%) de l'hydrate à 2,3 H_2O

(c) après deutériation prolongée (18 mois) de l'hydrate à 10,5 H_2O

FIG. 39

L'absorption initiale serait due à l'agitation thermique des protons, nettement plus forte que celle des deutons, d'où la meilleure transparence constatée sur les spectres des produits deutériés. Si cette hypothèse est fondée, on devrait, en enregistrant le spectre à basse température, constater une moindre absorption dans cette région.

6.1.2. - Bandes particulières.

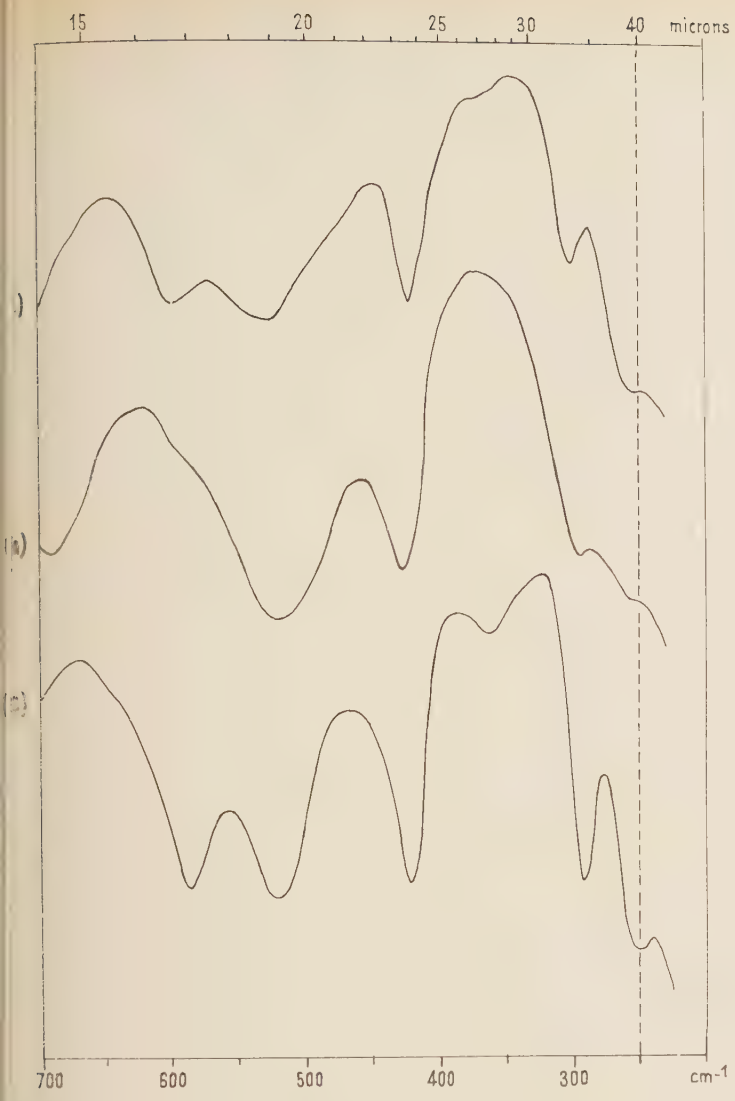
Nous allons examiner à présent les bandes qui proviennent également de vibrations des OH mais sont particulières à tel ou tel produit.

6.1.2.1. - Aluminates di- et tétracalciques.

Ces produits présentent, centrée vers 535-520 cm^{-1} (18,7-19,2 μ), une absorption nettement dissymétrique, ce qui indique une superposition de bandes (*fig. 40, 42*). L'absorption s'étend jusque vers 450 cm^{-1} (22,2 μ). Après deutériation, la bande s'est affinée et a pris une allure symétrique. Simultanément apparaît une nette absorption vers 360-340 cm^{-1} (27,8-29,4 μ). Une partie de l'absorption entre 570 et 450 cm^{-1} (17,5 et 22,2 μ) correspond donc à des déformations des OH.

6.1.2.2. - Monocarboaluminate de calcium.

Signalons, dans le cas du monocarboaluminate à 11 H_2O, un maximum situé vers 667 cm^{-1} (15,0 μ) qui disparaît après déshydratation ou deutériation (*fig. 43, 44*). On peut donc penser que cette bande est due aux vibrations de déformation des OH, d'autant plus que dans la région de 500 cm^{-1} (20 μ) on observe sur le spectre du produit deutérié, une bande asymétrique qui est la résultante de deux ou plusieurs bandes. De plus, le fa



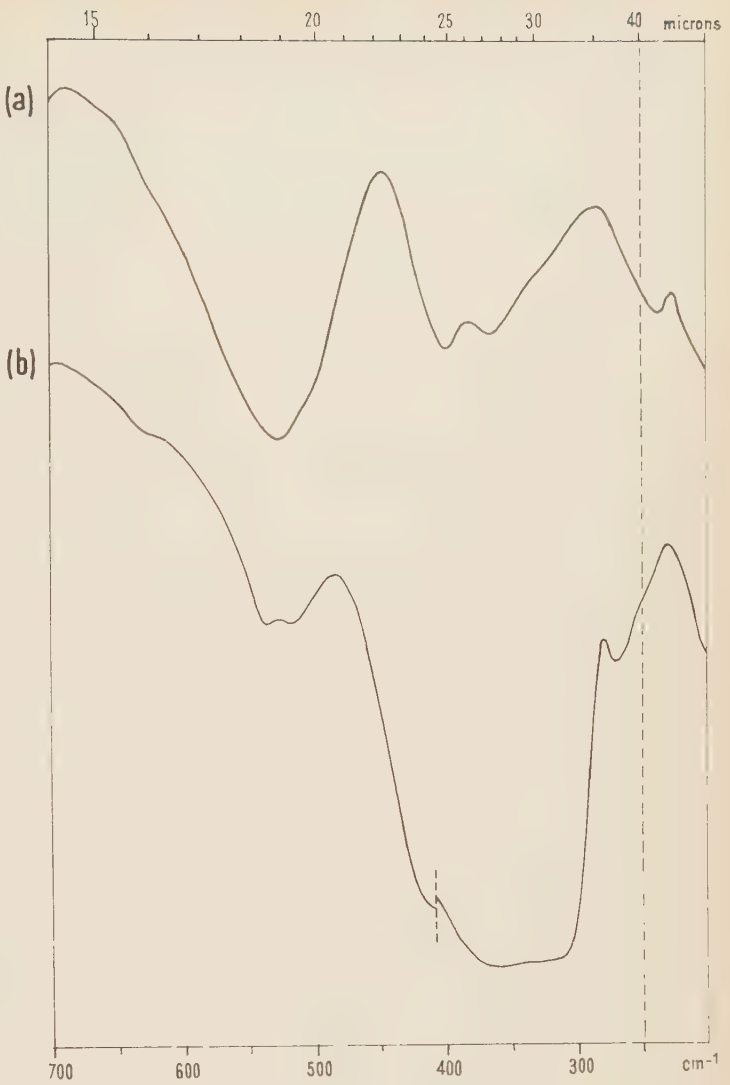
Aluminate dicalcique

(a) à 7,4 molécules d'eau

(b) à 4,5 molécules d'eau

(c) après deutériation à 94 %

FIG. 40



Aluminate tricalcique

(a) C_3AH_6

(b) C_3AD_6

FIG. 41

que cette bande a disparu sur le spectre de $C_3ACaCO_3H_8$ prouverait qu'elle est attribuable aux OH de l'eau moléculaire. La bande située vers 500 cm^{-1} sur le spectre du produit de départ pourrait peut-être correspondre, au moins partiellement, à des vibrations de déformation des groupes OH, car la deutériation fait apparaître une absorption continue vers 375 cm^{-1} (26,7 μ).

6.1.2.3. - Aluminate tricalcique.

La comparaison des spectres de C_3AH_6 et C_3AD_6 (*fig. 41*) montre, pour le produit deutérié que l'intensité de la bande située vers 527 cm^{-1} (19,0 μ) est beaucoup moins forte et que, par contre, l'absorption devient très intense à partir de 400 cm^{-1} (25 μ). Ce phénomène conduit à penser que, sur le spectre de C_3AH_6, la bande située vers 527 cm^{-1} correspond, en partie (puisqu'elle ne disparaît pas totalement après deutériation), à des vibrations de déformation des hydroxyles. De plus, les absorptions observées à 365 et 238 cm^{-1} (27,4 et 42,0 μ) (*) sur le spectre de C_3AH_6 sont susceptibles d'être attribuées également à des vibrations OH. La bande à 365 cm^{-1} aurait son homologue à 270 cm^{-1} (37,0 μ) sur le spectre de C_3AD_6 ; quant à celle à 238 cm^{-1}, elle disparaît après deutériation, c'est donc une bande correspondant à des vibrations OH.

Notons la forte intensité de l'absorption entre 400 et 300 cm^{-1} (25 et 33 μ) sur le spectre de C_3AD_6, dont l'origine reste à préciser.

6.1.2.4. - Aluminate monocalcique.

La détermination des bandes qui correspondent à des vibrations OH est très délicate pour l'aluminate monocalcique, car il y a chevauchement des bandes des OH et des OD (*fig. 38*).

(*) Certains spectres ont été enregistrés jusqu'à 200 cm^{-1} au moyen de lames d'iodure de césium que nous devons à l'obligeance de Mademoiselle M.L. JOSIEN, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris.

Comme l'absorption à 302 cm^{-1} (33,1 μ) est plus marquée après deutériation, on peut penser qu'elle est attribuable à des vibrations OD, la bande OH correspondante se situant à 402 cm^{-1} (24,9 μ) sur le spectre de CAH_{10} ; en effet, l'absorption est alors moins intense dans cette région. De plus, comme l'absorption dans la région de 415-390 cm^{-1} (24,1-25,6 μ) ne disparaît pas complètement après deutériation, elle est alors vraisemblablement due en partie aux vibrations de déformation des OD. La bande OH correspondante se situerait dans la région 556-520 cm^{-1} (18,0-19,2 μ).

6.2 - Vibrations intéressant les liaisons métal-oxygène.

6.2.1. - Aluminate tricalcique.

Les spectres de C_3AH_6 et de C_3AD_6 ne présentent qu'un petit nombre de bandes (*fig. 41*).

L'absorption vers 527 cm^{-1} (19,0 μ) doit probablement être attribuée en partie aux groupes AlO. En effet, gibbsite, boehmite et diaspore (*fig. 57* et *58*) absorbent tous trois dans cette région. De plus, LEHMANN et DUTZ (38), ainsi que BRANISKI (8), ont signalé vers cette fréquence des vibrations de déformation des liaisons Al-O. L'aluminium étant hexacoordonné dans l'aluminate tricalcique, la bande est liée à la présence d'octaèdres AlO_6. Cela rejoint les conclusions de TARTE (55), pour qui les octaèdres absorbent dans le domaine 650-400 cm^{-1} (15,4-25 μ), alors que les tétraèdres AlO_4 absorbent fortement vers 850-650 cm^{-1} (11,8-15,4 μ).

Sur le spectre de C_3AD_6, on observe un double maximum, à 538 et 520 cm^{-1} (18,6 et 19,2 μ). Si ce dernier est attribué aux vibrations des groupes AlO, la bande à 538 cm^{-1} pourrait être associée aux groupes CaO. En effet, BUCHANAN et ses collaborateurs (10) signalent une bande à 540 cm^{-1} (18,5 μ) pour $Ca(OH)_2$ et pour $Ca(OD)_2$. Nous avons, quant à nous, trouvé 540 et 542 cm^{-1} pour ces deux produits. Cependant, on ne peut exclure totalement l'hypothèse que la bande à 538 cm^{-1} serait un harmonique, renforcé par résonance, de la bande à 270 cm^{-1} (37,0 μ) observée sur C_3AD_6.

Vers 400 cm^{-1} (25 μ), on enregistre une bande assez intense pour C_3AH_6 et une bande extrêmement intense pour C_3AD_6. Cette région étant celle de vibrations OD, l'intensité très élevée s'expliquerait par la superposition d'une absorption due aux OD et de l'absorption constatée sur C_3AH_6 qui serait due à des groupes CaO. En effet, oxyde et hydroxyde de calcium absorbent tous deux intensément dans cette région, et leurs spectres (*fig. 61*), montrent une certaine ressemblance avec celui de C_3AD_6. De plus, PARODI (45) a calculé, pour les vibrations des Ca-O, une fréquence de 400 cm^{-1} environ.

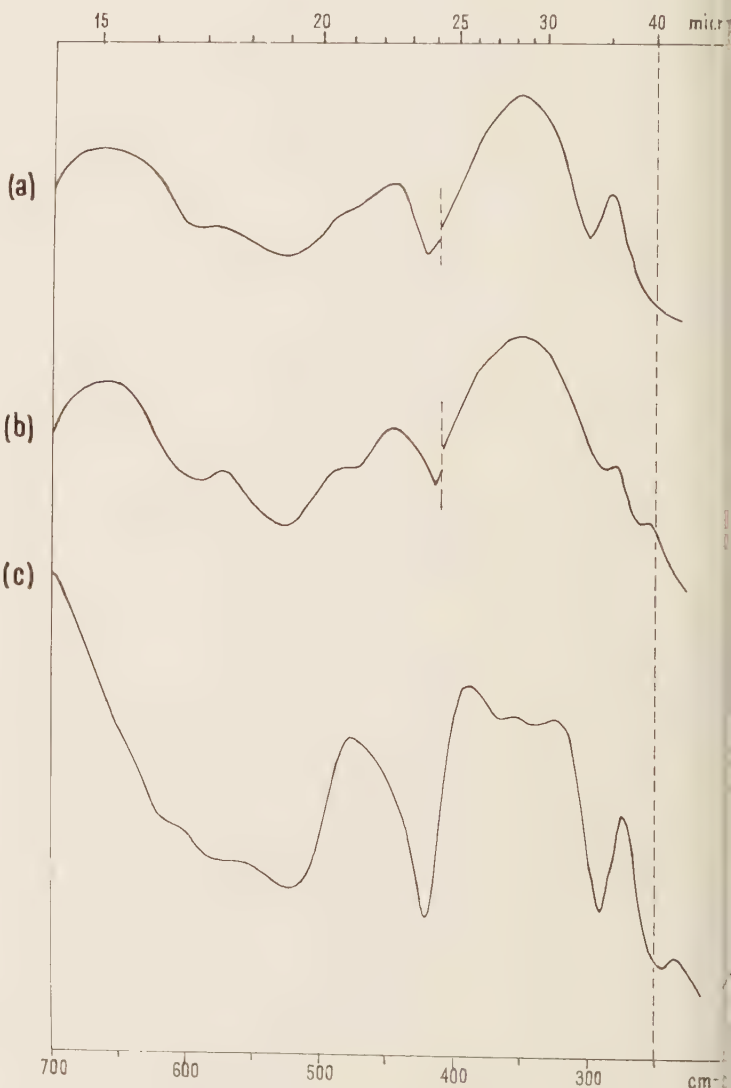
Pour la bande à 365 cm^{-1} (27,4 μ), nous avons déjà indiqué (6.1.2.3) qu'elle peut être attribuée à des vibrations des OH. Mais une attribution aux vibrations des Ca-O est également possible ; comme les distances Ca-O, dans C_3AH_6, présentent deux valeurs légèrement différentes (61), il pourrait en résulter deux bandes assez rapprochées dues toutes deux aux groupes CaO.

Tout cela dit, il faut constater que l'intensité de l'absorption que présente C_3AD_6 entre 400 et 300 cm^{-1} (25 et 33 μ) s'explique mal. Les groupes CaO ne suffisent pas à en rendre compte, puisque l'intensité n'est en rien comparable pour C_3AH_6. Même la somme des intensités des bandes dues aux OD et aux CaO ne devrait pas être aussi forte.

Notons que C_3AD_6, à la différence des autres aluminate deutériés, n'est pas obtenu par échange entre C_3AH_6 et la vapeu d'eau lourde. Du fait que le composé deutérié est synthétisé, peut avoir une structure légèrement différente, et c'est peut-êtr ce qui expliquerait l'apparente anomalie du spectre de C_3AD_6.

6.2.2. - Aluminates dicalcique, tétracalcique et monocarboaluminate.

Les bandes sont ici plus nombreuses et on note, pour ce trois produits, plusieurs bandes communes dont trois respectivement situées vers 530, 420 et 300 cm^{-1} (18,9-23,8 et 33,3 μ) (*fig. 40, 42, 43, 44*). La déshydratation n'affecte pas sensiblemen ces bandes ; on constate seulement un aplatissement et un élar gissement de celles-ci et un léger décalage dans la position de maximums. Le départ de l'eau moléculaire entraîne une légère désorganisation du réseau qui conduit, sans doute, à ces modifi cations spectrales.



Aluminate tétracalcique

(a) à 12,5 molécules d'eau

(b) à 6,7 molécules d'eau

(c) après deutériation à 98 %

FIG. 42

De même, la deutériation ne modifie pas de manière appréciable l'allure des spectres pour ces bandes. On est ainsi amené à conclure que ce sont des bandes intéressant des liaisons métal-oxygène.

1) Bande vers 530 cm^{-1}.

On retrouve la même bande vers 530 cm^{-1} (18,9 μ) que dans le cas de l'aluminate tricalcique ; elle correspond probablement à des vibrations Al-O et plus spécialement aux vibrations d'octaèdres AlO_6. Ainsi, dans ces trois produits, l'aluminium serait hexacoordonné, résultat en accord, en particulier, avec les formules de constitution de BARRET (3) relatives aux aluminates di- et tétracalciques.

Sur les spectres de l'oxyde et de l'hydroxyde de calcium (*fig. 41*) on observe une absorption dans cette région. Peut-être, mais ceci est très hypothétique, la bande attribuée aux vibrations d'octaèdres AlO_6 n'est-elle pas due exclusivement à ces vibrations ; il pourrait s'y superposer la bande due aux vibrations des Ca-O.

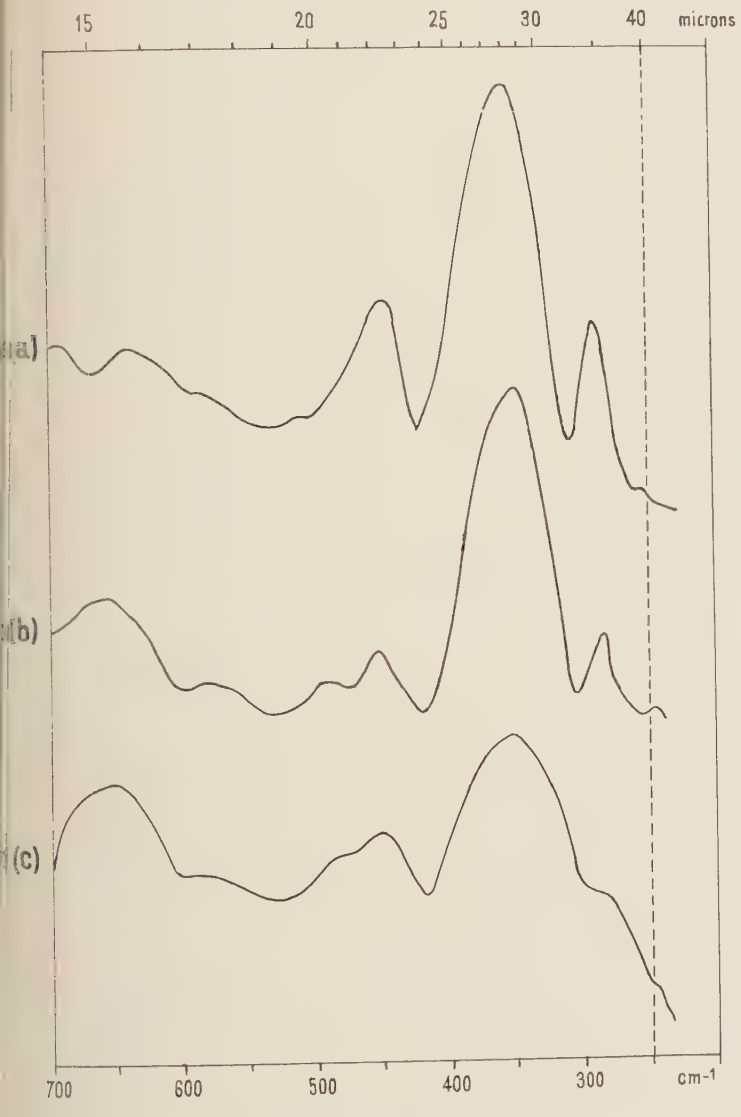
2) Bande à 420 cm^{-1}.

La bande à 420 cm^{-1} (23,8 μ) peut avoir la même origine que celle observée à 400 cm^{-1} sur le spectre de C_3AH_6 (*fig. 41*) et être due à la liaison Ca-O. En effet, ces bandes sont très voisines, puisque seulement 20 cm^{-1} les séparent ; comme C_3AH_6 a une structure différente, on conçoit très bien un léger déplacement dans la position du maximum.

Notons que la position de cette bande n'est pas modifiée après deutériation.

3) Bande vers 300 cm^{-1}.

Sur les spectres des trois produits on remarque une bande vers 300 cm^{-1} (33,3 μ), absente pour l'aluminate tricalcique.



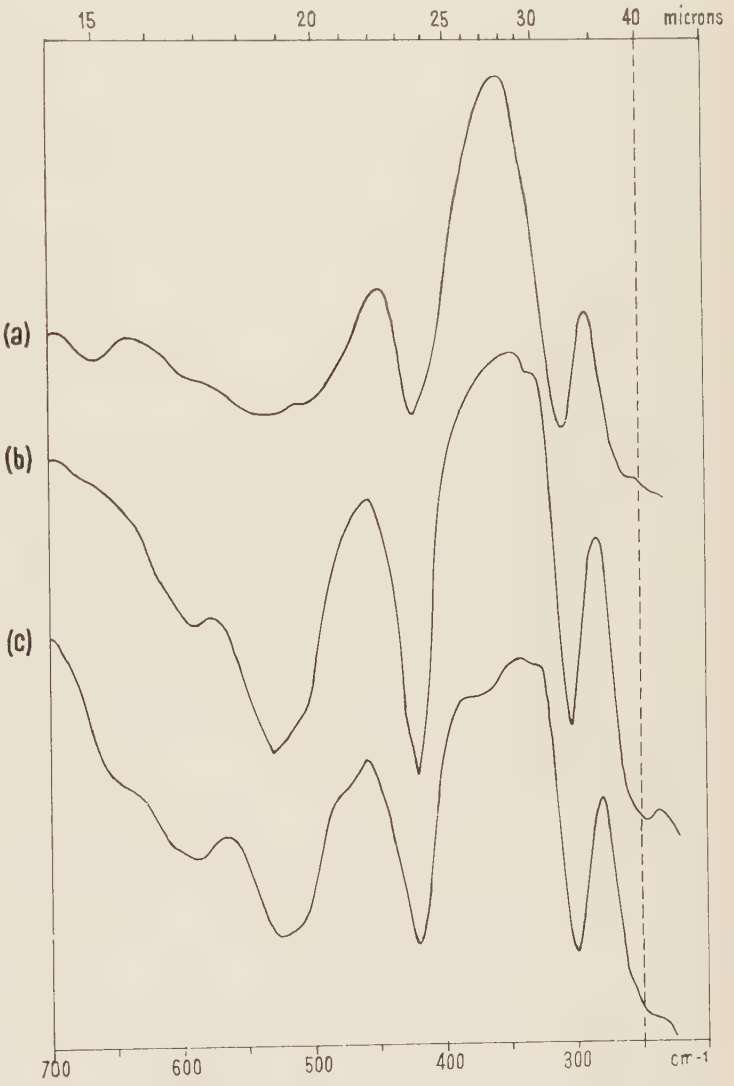
Monocarboaluminate de calcium

(a) $C_3A\,Ca\,CO_3\,H_{11,7}$

(b) $C_3A\,Ca\,CO_3\,H_{8,0}$

(c) $C_3A\,Ca\,CO_3\,H_{6,2}$

FIG. 43



Monocarboaluminate de calcium

(a) à 11,7 molécules d'eau

(b) produit de deutériation (16j) de l'hydrate à 11,7 H_2O

(c) produit de deutériation (8j) de l'hydrate à 6,2 H_2O

FIG. 44

Comme la chaux présente une forte absorption dans cette région (*fig. 61*), il est possible que la bande soit attribuable à la liaison Ca-O.

De plus, quand on considère les spectres des produits de départ et des mêmes produits deutériés on constate, après deutériation, un léger déplacement de cette bande vers des fréquences plus basses. Ce déplacement est susceptible de provenir de la substitution des atomes d'hydrogène par des atomes de deutérium qui provoque alors une diminution de la fréquence de vibration des groupes CaOH.

4) Bande vers 600 cm^{-1}.

Cette bande est présente pour les trois produits, vers 590-600 cm^{-1} (16,9-16,7 μ), et subsiste après déshydratation ou deutériation. Il pourrait s'agir d'un harmonique de la bande située vers 300 cm^{-1} (33,3 μ), et son intensité s'expliquerait alors par une résonance avec la forte bande centrée vers 530 cm^{-1} (18,9 μ). Cette hypothèse est étayée par l'absence de ces deux bandes sur le spectre de C_3AH_6.

Peut-être peut-on aussi attribuer cette bande à des octaèdres AlO_6. En effet, TARTE (56) mentionne l'apparition d'une bande vers 570 cm^{-1}, valeur peu différente de 590-600 cm^{-1}, quand on substitue fortement par de l'aluminium le fer du ferrite dicalcique. Mais à cette bande est associée l'apparition d'une bande vers 770 cm^{-1}, qui n'apparaît pas sur les spectres de nos produits.

5) Bande vers 250 cm^{-1}.

On constate encore une bande commune dans la région de 250 cm^{-1} (40 μ), que la deutériation a tendance à déplacer légèrement vers des fréquences plus basses et qui doit correspondre à des liaisons métal-OH, mais nous ne sommes pas en mesure de dire si elles intéressent des groupes AlOH ou CaOH.

6) Bande vers 860 cm^{-1}.

Dans le seul cas de l'aluminate dicalcique on observe une bande située à 862 cm^{-1} (11,60 μ) qui subsiste après deutériation (*fig. 32*) et paraît donc attribuable à une liaison métal-oxygène. Comme l'oxyde et l'hydroxyde de calcium sont transparents dans cette région spectrale, on peut penser qu'il s'agit d'une bande due aux liaisons Al-O. En outre, si l'on adopte le point de vue de TARTE (55), il semble que cette bande soit attribuable à la présence de tétraèdres AlO_4 qui absorbent dans le domaine 650-850 cm^{-1}. A ce sujet, TARTE signale l'apparition d'une bande située vers 785-800 cm^{-1} et qui paraît spécifique de la présence d'aluminium, quand on remplace le fer par l'aluminium dans le ferrite dicalcique (56).

Il faut cependant signaler que, pour certains auteurs, la région spectrale 720-780 cm^{-1} correspond aux vibrations d'octaèdres AlO_6 ou encore, indifféremment, aux vibrations de la liaison Al-O où l'aluminium peut être soit tétra- soit hexacoordonné (31, 39). Pourtant, quand on considère le spectre de C_3AD_6 (*fig. 33*), on ne constate aucune absorption dans le domaine 1 100-650 cm^{-1} et, comme on sait que l'aluminium est obligatoirement hexacoordonné dans ce composé, on peut en conclure que tout ce domaine spectral est une région de transparence des octaèdres AlO_6, ce qui rejoint les conclusions de TARTE.

De plus, comme la position de cette bande, observée à 862 cm^{-1}, se situe à une fréquence relativement élevée, on peut dire qu'on est en présence d'un mode vibratoire fortement couplé aux groupes OH.

C'est ainsi que nous admettrons la présence, dans l'aluminate dicalcique, de motifs tétra- et hexacoordonnés, tandis que dans l'aluminate tétracalcique et le monocarboaluminate il n'y aurait que de l'aluminium hexacoordonné. Ces conclusions sont en accord avec les formules de constitution proposées par BARRET et GRANGE (3). Il ne faut pourtant pas se dissimuler que les analogies constatées pour ces trois produits laisseraient supposer des structures très voisines, qui s'accordent mal avec l'existence de polyèdres de coordination différents d'un système à l'autre.

6.2.3. - Aluminate monocalcique.

Dans le cas de l'aluminate monocalcique, on ne remarque pas, aux faibles fréquences, de bandes nettes et bien isolées (*fig. 38* et *39*), comme c'est le cas pour certaines bandes du squelette des aluminates di- et tétracalciques, ainsi que du monocarboaluminate.

La deutériation élimine la large bande d'absorption des OH qui s'étend de 1 100 à 850 cm^{-1} (*fig. 30*). Il apparaît alors une bande vers 765 cm^{-1} (13,1 μ), qui ne semble pas attribuable aux groupes OD, l'absorption des OH vers 1 030 cm^{-1} (9,7 μ) étant peu intense. Cette bande serait donc due au squelette, et si l'on adopte les vues de TARTE, à des vibrations de tétraèdre AlO_4.

Par ailleurs, l'absorption observée vers 530 cm^{-1} (18,9 μ) doit être attribuable à la liaison Al-O, et plus précisément à des octaèdres AlO_6, comme dans les autres aluminates (*fig. 38*). On peut donc penser que l'aluminium, dans l'aluminate monocalcique, occuperait à la fois des sites tétraédriques et des sites octaédriques.

Les vibrations des groupes CaO sont peut-être responsables des deux bandes peu intenses à 420 et 305 cm^{-1} (23,8 et 32,8 μ). Bien que l'aluminate monocalcique soit le moins riche en chaux de la série des aluminates, la faible intensité de ces bandes s'explique mal.

Trois autres bandes, à 556, 370 et 275-260 cm^{-1} (18,0-27,0 et 36,4-38,5 μ) sont sans doute dues également au squelette, car elles subsistent après déshydratation et deutériation. La bande à 275-260 cm^{-1} est légèrement abaissée en fréquence par la deutériation, ce qui indiquerait qu'elle est due à une vibration entre un atome métallique et un groupe OH.

Comme aux fréquences plus élevées, on constate une nette différence entre le produit très déshydraté $CAH_{2.3}$ et les hydrates supérieurs. Entre CAH_{10} et CAH_4, le spectre ne change pas d'allure, et seule évolue un peu l'intensité des bandes (*fig. 38*). Avec $CAH_{2.3}$, il ne subsiste plus que deux larges bandes, sur lesquelles les maximums des hydrates supérieurs ne sont plus rappelés que par des épaulements peu nets (*fig. 39*). Il en va de même après deutériation. Il apparaît donc bien, ici encore, que la structure cristalline doit être assez fortement modifiée par une déshydratation poussée.

Enfin, dans le seul cas de l'aluminate monocalcique, une deutériation prolongée (18 mois) a montré une transformation chimique du produit : le spectre (*fig. 39*) présente alors nettement des bandes de l'aluminate dicalcique et de la gibbsite.

6.3 - Conclusions.

L'étude du domaine spectral situé en dessous de 1 300 cm^{-1} a conduit à reconnaître les faits suivants relatifs à l'influence de la déshydratation et de la deutériation des aluminates :

1. — La déshydratation modifie peu les spectres ; on constate seulement un élargissement de certaines bandes, ainsi que

le faibles déplacements des maximums. Cela n'est plus vrai quand n atteint les plus basses teneurs en eau avec $CAH_{2,3}$, $C_2AH_{4,3}$ t $C_3ACaCO_3H_{6.2}$; on observe alors des modifications assez mportantes, liées sans doute à l'altération des structures cristal- ines.

2. — La deutériation a permis de distinguer, en général sans mbiguïté, les vibrations métal-oxygène de celles des OH. A 'exception de l'aluminate tricalcique (bande à 800 cm^{-1}), les OH donnent des vibrations de déformation entre 1 100 et 850 cm^{-1}, ainsi que vers 750-720 cm^{-1}. Aux fréquences inférieures à 700 cm^{-1}, on observe également des bandes des OH, mais on ne les retrouve pas pour tous les aluminates.

3. — Les octaèdres AlO_6 donnent lieu à une absorption vers 530 cm^{-1}, observée sur tous les aluminates. Seul, l'aluminate dicalcique possède une bande vers 860 cm^{-1}, peut-être attribuable à des tétraèdres AlO_4.

Cela conduit à admettre, pour ce seul aluminate, la coexistence d'atomes d'aluminium tétra- et hexacoordonnés. Cependant, l'existence de tétraèdres AlO_4 dans l'aluminate monocalcique (bande vers 765 cm^{-1}) ne peut être totalement exclue.

4. — Les groupes CaO donneraient deux bandes d'absorption, vers 420 et 300 cm^{-1}. Dans le cas de l'aluminate tricalcique, on observe une bande à 540 cm^{-1}, une autre vers 400 cm^{-1}, une enfin vers 365 cm^{-1} ; mais leur attribution reste assez incertaine.

5. — Les aluminates di- et tétracalciques, et le monocarboaluminate à un moindre degré, présentent des analogies nombreuses. Les bandes du squelette y sont très semblables ; cela est sans doute dû à l'existence de structures voisines, ou tout au moins de motifs structuraux communs.

6. — L'aluminate monocalcique apparaît ici encore différent des autres ; son spectre est tout autre. C'est le seul aluminate pour lequel nous avons mis en évidence une transformation chimique marquée dans les conditions de nos expériences.

CONCLUSION

L'étude par spectrométrie infrarouge des aluminates de cal- ium hydratés et du monocarboaluminate de calcium, soumis à es déshydratations plus ou moins poussées à la température ordi- naire ou à des échanges avec de la vapeur d'eau lourde, a permis de préciser le rôle de l'eau dans ces composés, de distinguer, en particulier, l'eau moléculaire de l'eau chimiquement combinée sous forme d'hydroxydes, comme aussi de mettre en évidence de très nettes différences dans les accessibilités à l'eau lourde.

Les principaux résultats obtenus ont été récapitulés dans les conclusions qu'on trouve rassemblées à la fin des chapitres 4, 5 et 6 et nous allons nous borner à reprendre ici les points les plus significatifs.

1. — L'aluminate tricalcique ne peut être déshydraté à la température ordinaire ; les six molécules d'eau y sont combinées sous forme d'hydroxydes, en accord avec la formule de constitution $Ca_3[Al(OH)_6]_2$. Les autres aluminates et le monocarboaluminate peuvent être plus ou moins partiellement déshydratés ; cinq molécules d'eau apparaissent chimiquement combinées sous forme d'hydroxydes dans l'aluminate dicalcique, sept dans l'aluminate tétracalcique, huit dans le monocarboaluminate ; les autres molécules d'eau, liées de façon plus ou moins lâche, ne sont pas chimiquement combinées sous forme d'hydroxydes. Un doute subsiste sur le nombre de molécules d'eau chimiquement combinées sous forme d'hydroxydes dans l'aluminate monocalcique, mais on peut penser qu'il serait égal à deux, la majeure partie de l'eau se trouvant sous forme moléculaire.

2. — L'échange entre hydrogène et deutérium a été réalisé en soumettant les produits à l'action de la vapeur d'eau lourde. Seul l'aluminate tricalcique n'a pu être ainsi deutérié et il faut sans doute incriminer un manque d'accessibilité lié à sa structure compacte ; cependant le produit deutérié a pu être préparé directement. Avec les autres produits, les échanges sont plus ou moins rapides et les pompages périodiques ont pour effet de les accélérer considérablement, sauf dans le cas du monocarboaluminate pour lequel l'accélération est beaucoup moins importante.

Les aluminates monocalcique, dicalcique et tétracalcique peuvent être deutériés de façon très poussée et l'on a pu atteindre des taux de deutériation allant jusqu'à 98 % ; ces taux de deutériation ont été évalués à partir des spectres mêmes. La deutériation du monocarboaluminate n'est jamais que partielle, à moins qu'on ne parte d'un produit soumis au préalable à une déshydratation suffisamment poussée. L'accessibilité marquée à l'eau lourde des aluminates hexagonaux est compatible avec l'existence d'une structure feuilletée, dans laquelle l'eau occuperait les espaces compris entre les feuillets. Il en est de même pour le monocarboaluminate, dont le réseau serait toutefois moins aisément accessible à la vapeur d'eau lourde, à moins que les molécules d'eau n'y possèdent une moindre mobilité.

Le monocarboaluminate a présenté encore une autre singularité, du fait que les spectres sont susceptibles d'évoluer après l'exposition à la vapeur d'eau lourde ; ce fait témoigne d'une redistribution interne des atomes d'hydrogène et de deutérium. Ces changements dans les modes d'affectation de l'eau lourde peuvent provenir de la moindre mobilité de l'eau dans ce composé, de telle sorte qu'on ne pourrait obtenir lors de l'échange un système instantanément en équilibre.

3. — L'étude des spectres des produits plus ou moins deutériés conduit à penser qu'il y a échange simultané de l'eau moléculaire et des hydroxydes, mais que ces échanges sont plus rapides pour les molécules d'eau que pour les hydroxydes. Les vitesses relatives de ces deux types d'échange apparaissent quelque peu variables avec la nature des aluminates. Mais les changements observés dans les formes des bandes au cours des deutériations montrent que la distinction pure et simple entre eau chimiquement combinée et eau moléculaire n'est pas suffisante. D'une part, il faut tenir compte d'interactions entre hydroxyles et molécules d'eau ; d'autre part, des subdivisions doivent être établies, du fait que le rôle de l'eau peut être différent suivant les sites, certains sites se prêtant mieux aux échanges que d'autres.

4. — L'étude spectrométrique des produits deutériés a permis de distinguer, en général sans ambiguïté, les vibrations métal-oxygène des vibrations oxygène-hydrogène. Les vibrations calcium-oxygène se manifestent aux basses fréquences et les deux bandes situées vers 420 et 300 cm^{-1} leur seraient imputables. Les vibrations aluminium-oxygène se manifesteraient à des fréquences plus élevées. Il semble qu'on puisse admettre l'existence,

dans l'aluminate dicalcique, d'aluminium tétracoordonné et d'aluminium hexacoordonné, tandis que, dans les autres aluminates, il n'y aurait que de l'aluminium hexacoordonné. Cependant, l'existence d'aluminium tétracoordonné dans l'aluminate monocalcique ne peut être totalement exclue.

5. — De façon générale, nos résultats sont en accord avec les formules de constitution récemment proposées. L'ancienne conception selon laquelle les aluminates seraient constitués par des couches d'alumine et de chaux, séparées par des couches d'eau, suivant des empilements plus ou moins complexes, apparaît trop schématique et est à rejeter. Les analogies que nous avons observées entre les spectres et les comportements des aluminates dicalcique et tétracalcique conduisent à une identité de vue avec la suggestion de BUTTLER suivant laquelle il y aurait une similitude entre les constitutions de ces deux aluminates. Par contre, nous sommes conduits à mettre en doute les hypothèses de BUTTLER concernant la structure de l'aluminate monocalcique et à préférer les conceptions de BARRET et GRANGE. De même, nos conclusions relatives à la coordinence de l'aluminium dans les aluminates dicalcique et tétracalcique sont en accord avec les formules de constitution proposées par BARRET.

Sans doute, tous ces résultats peuvent-ils apparaître comme bien incomplets et d'ordre à peu près exclusivement qualitatif. Ils ne constituent qu'un point de départ et d'autres études seron assurément nécessaires. En particulier, il serait instructif d'étudie aussi les autres aluminates alcalino-terreux, étude que certain auteurs, entre autres BRANISKI (8), ont déjà amorcée. L'étud parallèle des différents aluminates alcalino-terreux pourrait sans doute apporter de précieux compléments d'information, notam ment dans le domaine spectral qui s'étend en dessous de 65 cm^{-1}. Mais surtout, ce sont les progrès des études de radiocrista lographie qui seront susceptibles de permettre des interprétation quantitatives des propriétés spectrales.

Cependant, les présentes études ont eu déjà ce mérite d'appren dre à mieux connaître les aluminates de calcium hydratés, d mettre l'accent sur la nécessité de précautions extrêmes dans leu manipulation ; nos études ont permis de révéler combien grand est leur sensibilité à l'action du dioxyde de carbone, puisqu'i ne nous a jamais été possible d'obtenir d'échantillons qui n présentent, à un plus ou moins grand degré, la bande d'absorptio caractéristique des carbonates.

Enfin, ces recherches ont nécessité la mise au point de métho des minutieuses d'étude de produits solides par spectrométri infrarouge suivant une technique qui peut également être appli quée à d'autres cas.

ANNEXE A

SPECTRES INFRAROUGES DE DIVERSES ALUMINES ET DE LA CHAUX

Nous avons effectué quelques déterminations sur les spectres infrarouges de diverses alumines et de la chaux et procédé à quelques essais de deutériation ; nous croyons utile de consigner les principaux résultats.

A.1 - ESSAIS SUR DIVERSES ALUMINES

Nous avons pu disposer, en particulier grâce à l'obligeance du regretté Professeur CALVET, d'un certain nombre d'échantillons d'alumines de diverses origines, savoir :

— gibbsite ou hydrargillite,
— boehmite,
— diaspore,
— Activalum S_1,
— gel à pseudo-boehmite,
— Gammagel U_1.

Nous avons signalé déjà que l'on ne constate pas de ressemblance nette entre les spectres des divers aluminates et ceux des alumines. Nous ne nous étendrons donc pas sur les bandes des squelettes, c'est-à-dire dues aux liaisons métal-oxygène, et nous nous en tiendrons plus spécialement à ce qui est relatif aux bandes intéressant les liaisons hydrogène-oxygène.

A.1.1. - Gibbsite ou hydrargillite.

(Voir les figures 45, 51 et 57.)

La bande de valence des OH présente plusieurs maximums dont les positions sont en assez bon accord avec celles publiées par divers auteurs (26, 27). Toute l'eau es chimiquement combinée sous forme d'hydroxydes.

La gibbsite résiste à toute tentative de deutériation, même après deux ans de séjour en présence de vapeur d'eau lourde non saturante. Cette inertie doit être reliée à sa structure compacte la possibilité de deutériation d'un système dépendant sans doute autant de sa géométrie que de son caractère plus ou moins ionique

Signalons que la gibbsite deutériée a été préparée et étudiée (32).

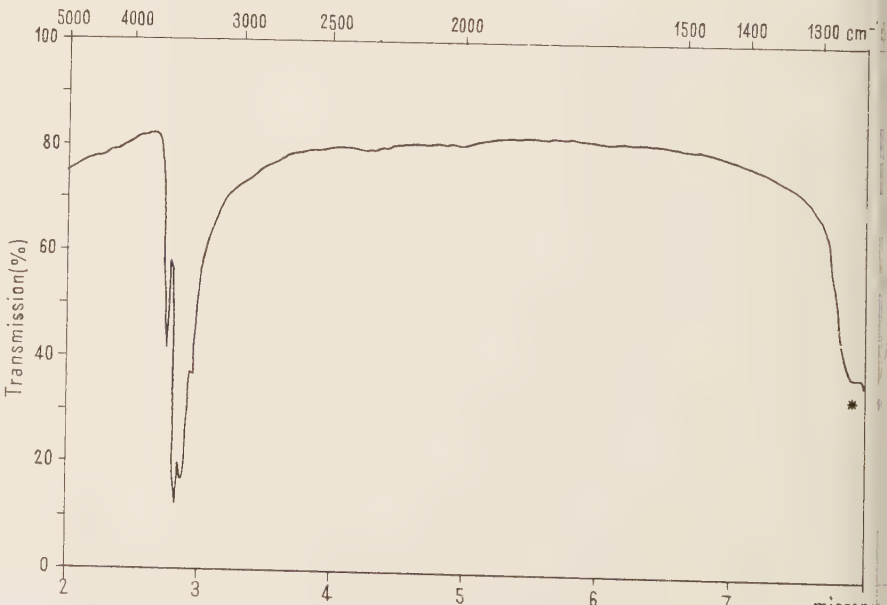


FIG. 45

.1.2. - Boehmite.

(Voir les figures 46, 52 et 57.)

La boehmite ne se déshydrate pas à la température ordinaire ans le vide phosphorique. Toute son eau est chimiquement ombinée sous forme d'hydroxydes. Les bandes d'élongation des OH présentent deux maximums marqués, à des fréquences plus aibles que pour la gibbsite. Les fréquences des différentes bandes ont en bon accord avec celles mentionnées (26) dans la littérature.

La boehmite ne se deutérie que de façon partielle. Un échange rolongé pendant près de deux ans a conduit à un taux de deutériation d'environ 80 % (respectivement 40 %, 55 % et 60 % après 6, 13 et 35 jours). Les deux fortes bandes observées à 1 145 cm^{-1} (8,74 μ) et 1 070 cm^{-1} (9,35 μ) sur le spectre du produit de départ diminuent au cours de la deutériation : elles correspondent donc aux vibrations de déformation des hydroxyles. Les bandes nouvelles qui apparaissent après deutériation sont identiques à celles de la boehmite deutériée de synthèse (63).

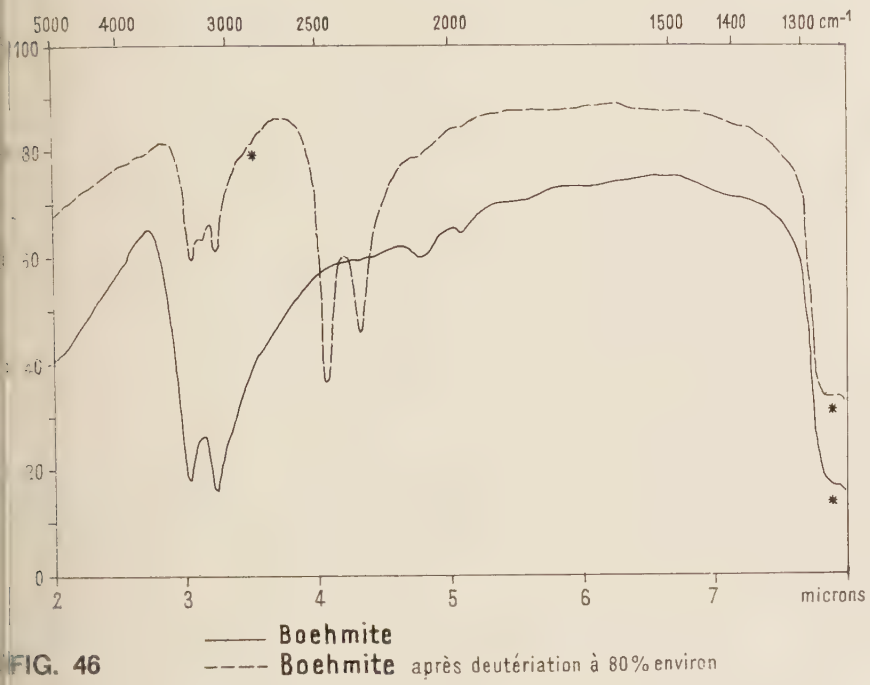


FIG. 46

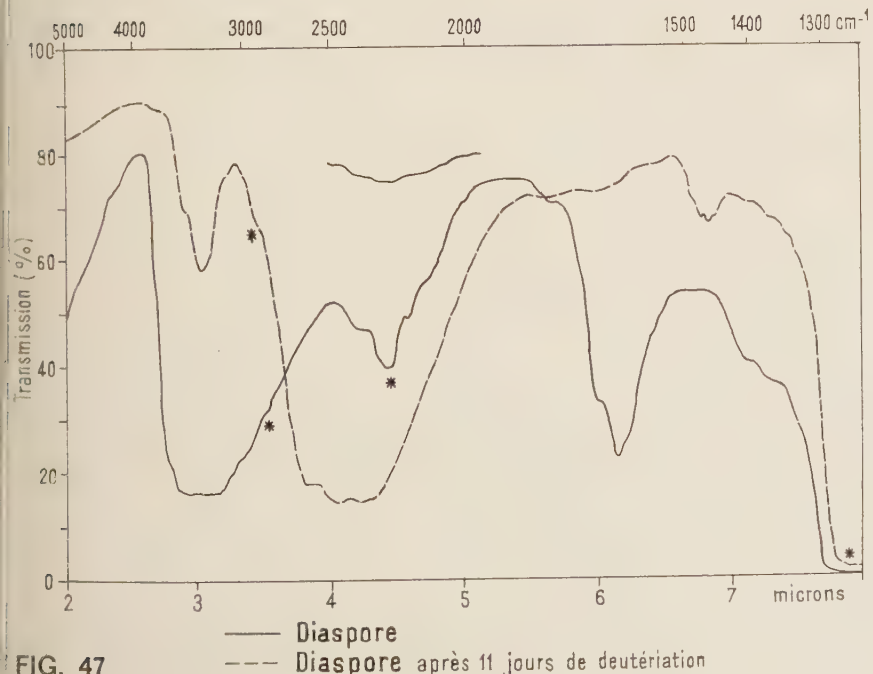


FIG. 47

A.1.3. - Diaspore.

(Voir les figures 47, 53 et 58.)

On trouve le diaspore parfois mentionné dans la littérature sous les noms de forme α ou forme β du monohydrate. Son spectre est différent de celui de la boehmite : une très large bande de valence des OH et une importante bande de déformation de l'eau montrent la présence de quantités notables d'eau moléculaire.

La deutériation est facile et donne, après 11 jours, un produit fortement deutérié ; la bande d'élongation des OH, initialement très large (plus de 1 300 cm^{-1}) et intense, s'est rétrécie (moins de 600 cm^{-1}) et a beaucoup diminué d'intensité. La bande de déformation de l'eau est devenue très faible et l'on observe, nettement marquées, les bandes de déformation de D_2O à 1 235 cm^{-1} (8,10 μ) et HDO à 1 460 cm^{-1} (6,85 μ), celle-ci observable en raison de la faible intensité de la bande des carbonates qui la masque le plus souvent dans le cas des aluminates.

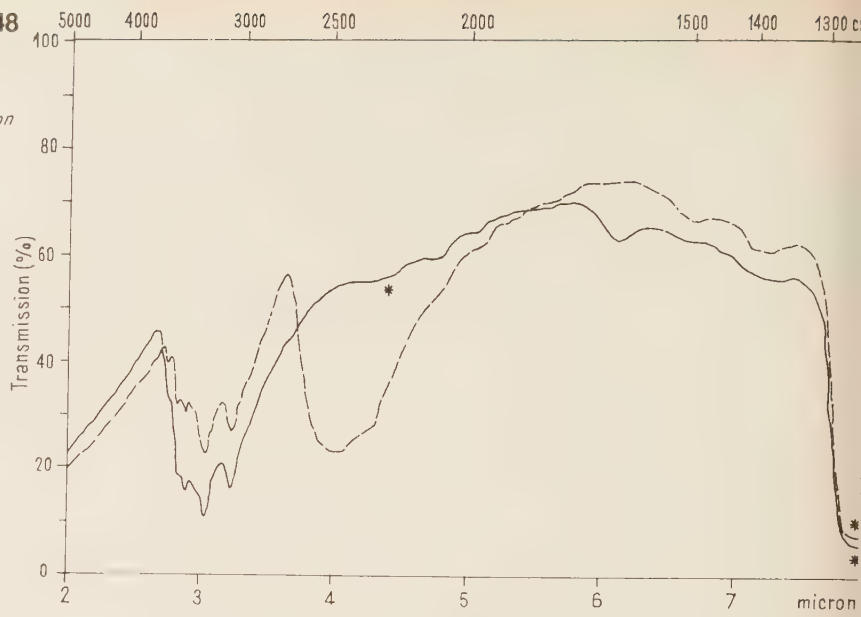
L'absorption continue due aux déformations des OH (en dessous de 850 cm^{-1}) diminue fortement et l'on voit au moins deux bandes du squelette, l'une très large, centrée vers 1 100 cm^{-1} (9,1 μ), l'autre relativement fine, vers 995 cm^{-1} (10,05 μ) sur le spectre du produit initial, vers 980 cm^{-1} (10,20 μ) sur le spectre du produit deutérié ; ce sont les bandes à 1 075 et 971 cm^{-1} signalées par HARTERT et GLEMSER (27). Il semble peu probable que ces bandes soient, comme l'assurent HARTERT et GLEMSER, dues à des déformations des OH, puisque la deutériation les laisse pratiquement inchangées. Il faut noter que la présence de ces bandes contredit certaines interprétations antérieures. En effet, selon LEHMANN et DUTZ (39), l'absorption vers 1 120-1 150 cm^{-1} (8,9-8,7 μ) serait due à des tétraèdres AlO_4 ; or le diaspore ne renferme que des octaèdres AlO_6. De plus, selon TARTE, les AlO_6 n'absorberaient pas au-dessus de 650 cm^{-1} (55) ; il semble cependant vraisemblable que les bandes observées vers 1 100 et 995 cm^{-1} sont des bandes du squelette.

A.1.4. - Activalum S_1 : Al_2O_3, 0,96 H_2O.

(Voir les figures 48 et 54.)

L'Activalum S_1 résulte de la déshydratation thermique ménagée de la gibbsite et présente à la fois les bandes de la gibbsite et celles de la

FIG. 48



—— Activalum S_1, Al_2O_3, 0,96 H_2O
- - - Activalum S_1 *après 35 jours de deutériation*

boehmite. La bande de valence des OH montre une série de maximums très nets et la bande de déformation de l'eau apparaît également. Il semble donc qu'une partie de l'eau éliminée de la gibbsite, lors de la préparation de l'Activalum, se fixe dans le réseau sous forme moléculaire. Un phénomène analogue expliquerait que la bande de déformation de l'eau soit plus intense pour l'aluminate monocalcique $CAH_{2.3}$ que pour le composé $CAH_{2.7}$.

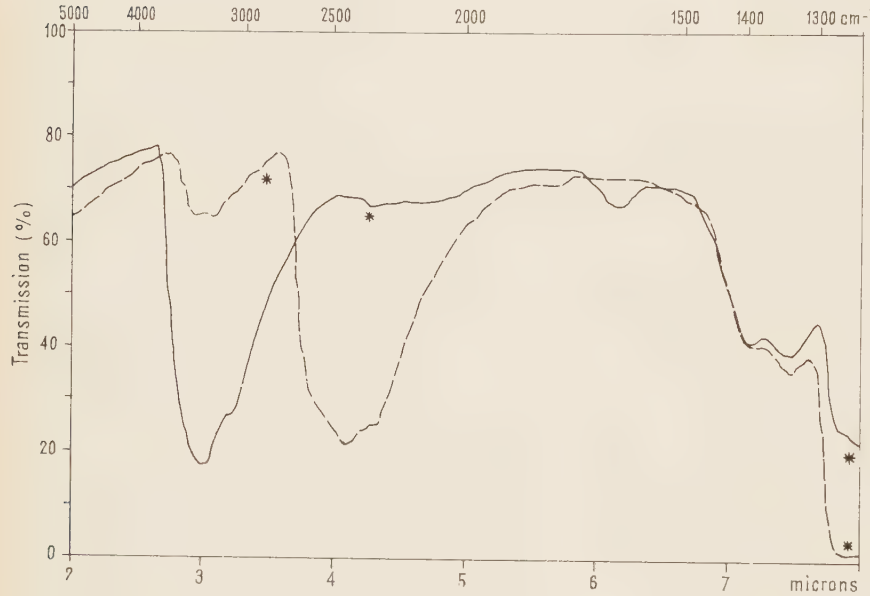
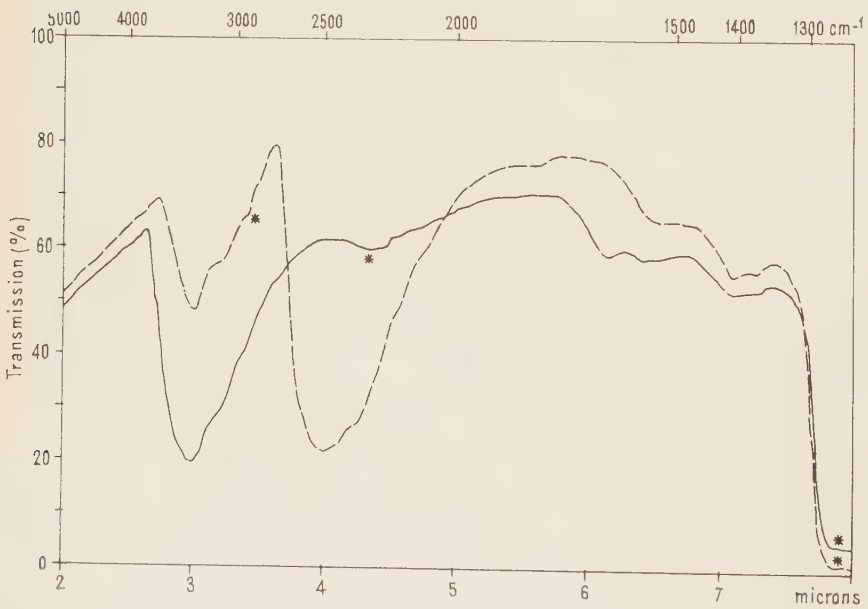


FIG. 49

—— Gel à pseudo-boehmite
- - - Gel à pseudo-boehmite *après 6 jours de deutériation*

En présence de vapeur d'eau non saturante, l'Act valum se réhydrate jusqu'à une composition Al_2O 1,76 H_2O (au bout de 55 jours). Cette réhydratatio modifie peu le spectre, sinon par un léger élargiss ment de la bande de valence des OH.

Il en va autrement quand on deutérie : avec l deux produits (à 0,96 et 1,76 H_2O), on aboutit apr 35 jours au même système où la bande de valence d OH a sensiblement gardé sa forme initiale, alors qu la bande de valence des OD est très large et n présente pas de maximum net. La bande de défo mation de l'eau est remplacée par celle de l'ea lourde.



A.1.5. - Gel à pseudo-boehmite.

(Voir les figures 49 et 55.)

Le gel à pseudo-boehmite correspond à un ét intermédiaire entre la forme cristalline et l'ét amorphe.

La bande de valence des OH rappelle par s forme celle de la boehmite, avec des différences dan l'intensité et la position des maximums. La bande d déformation de l'eau indique la présence d'eau no chimiquement combinée. En outre, on constate

FIG. 50

—— Gammagel U_1, Al_2O_3, 1,23 H_2O
- - - Gammagel U_1 *après 35 jours de deutériation*

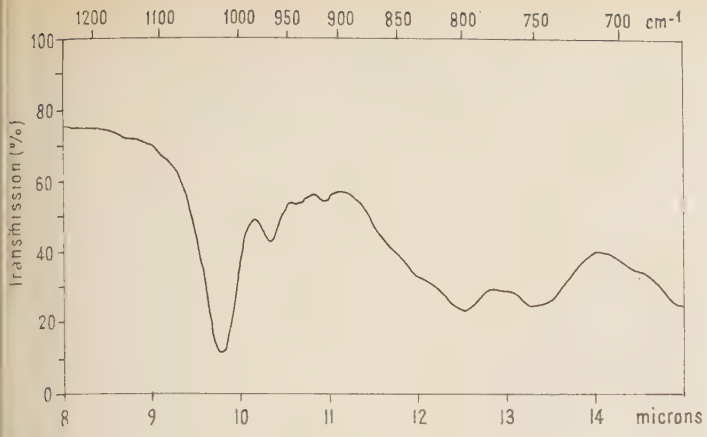


FIG. 51 Gibbsite

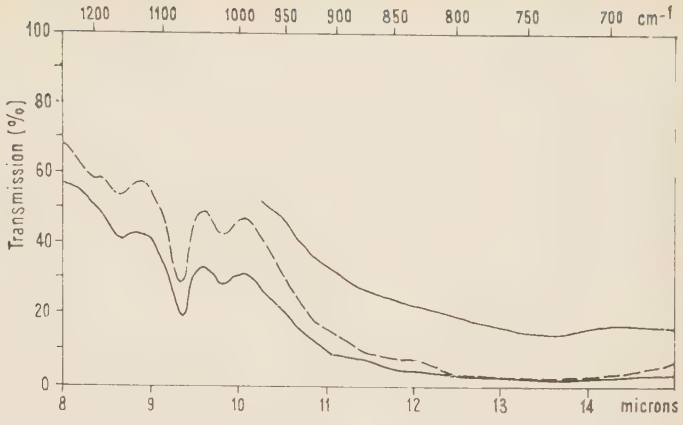


FIG. 54 —— Activalum S_1, Al_2O_3, 0,96 H_2O
---- Activalum S_1 après 35 jours de deutériation.

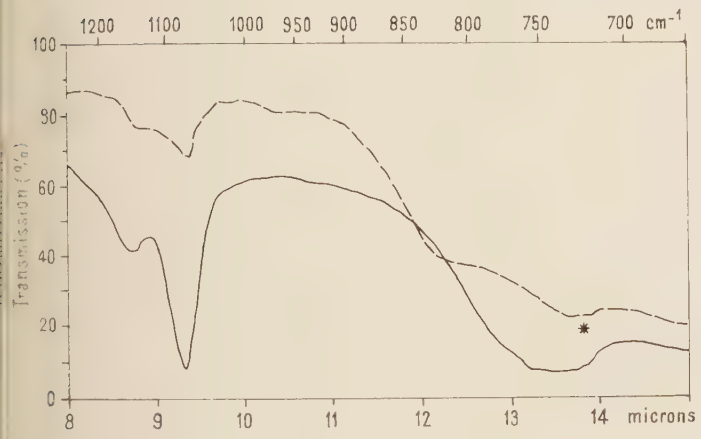
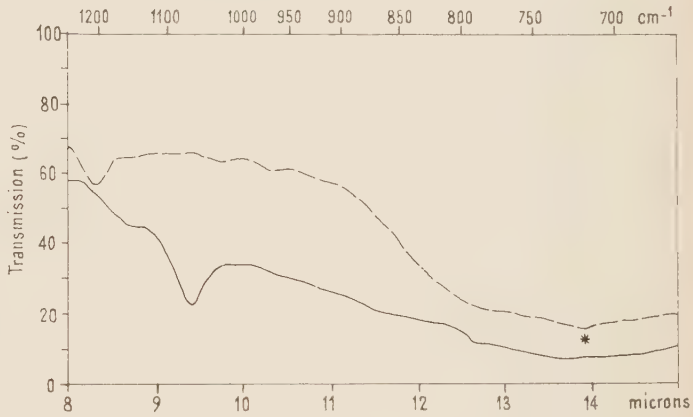
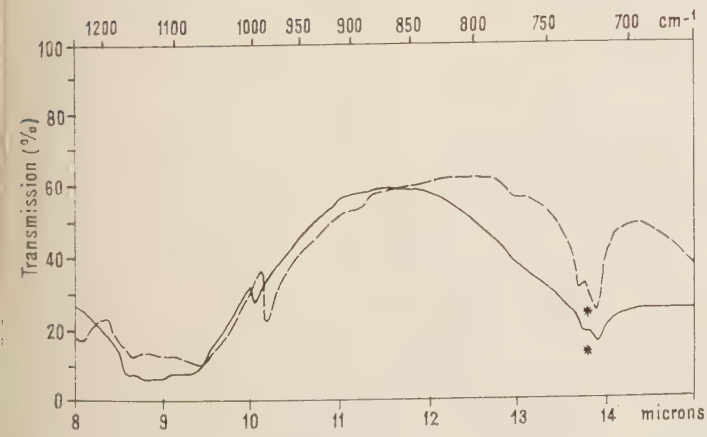


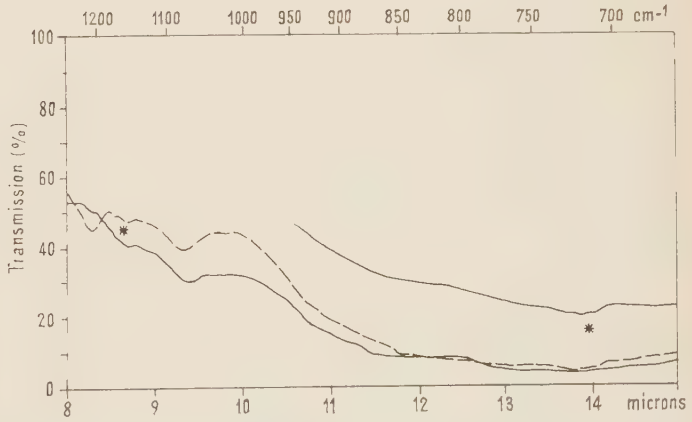
FIG. 52 —— Boehmite
---- Boehmite après deutériation à 80% environ



—— Gel à pseudo-boehmite
FIG. 55 ---- Gel à pseudo-boehmite après 6 jours de deutériation



—— Diaspore
FIG. 53 ---- Diaspore après 11 jours de deutériation



—— Gammagel U_1 Al_2O_3, 1,23 H_2O
FIG. 56 ---- Gammagel U_1 après 35 jours de deutériation

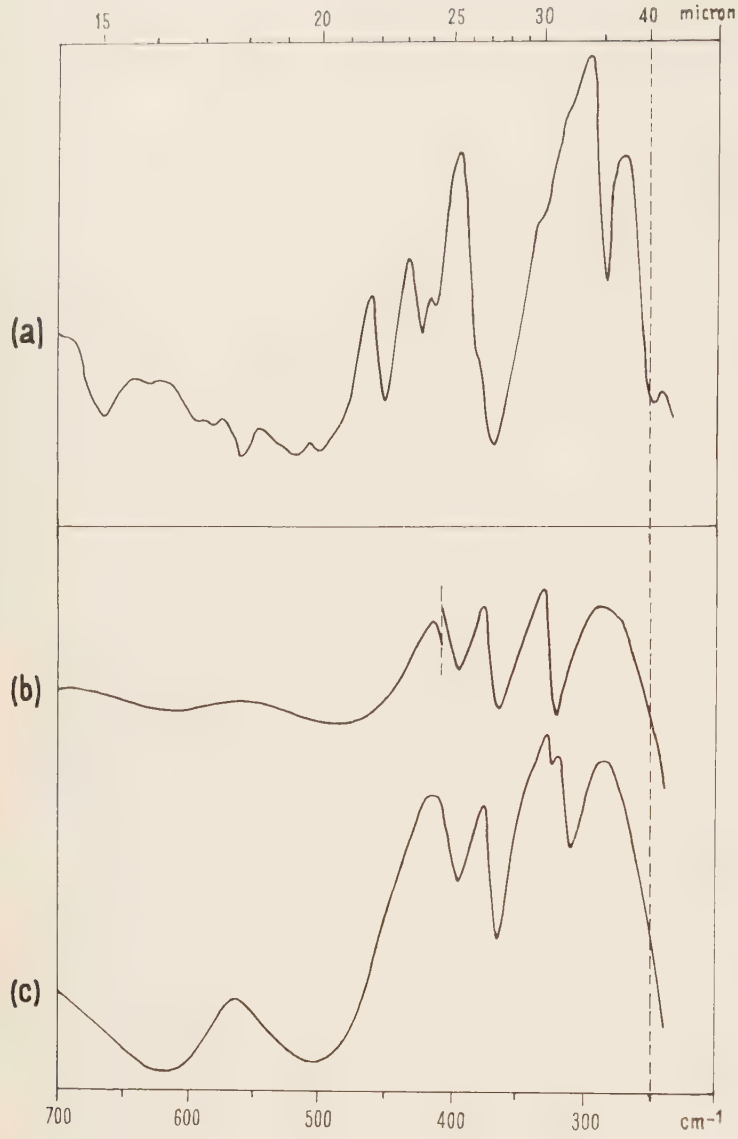


FIG. 57

Alumines

(a) Gibbsite $Al_2O_3, 3H_2O$

(b) Boehmite Al_2O_3, H_2O

(c) Boehmite après deutériation à 75% environ

présence d'une assez forte absorption dans la région des carbonates, bien que les essais de dosage chimique ne permettent pas de les déceler.

Entre 1 200 et 650 cm^{-1}, le spectre ressemble encore à celui de la boehmite, mais les bandes sont moins nettes et l'absorption continue est plus intense. Tout cela témoigne sans doute d'une moins bonne organisation dans ce produit que dans la boehmite.

La deutériation, assez facile, entraîne au bout de six jours, la disparition de la bande de déformation de l'eau et des bandes de déformation des OH à 1 145 cm^{-1} (8,74 μ) et 1 070 cm^{-1} (9,35 μ), en même temps que l'absorption continue diminue d'importance.

A.1.6. - Gammagel U_1 : Al_2O_3, 1,23 H_2O .

(Voir les figures 50 et 56.)

Le Gammagel U_1 ressemble beaucoup au gel à pseudo-boehmite, comme le montrent les faits suivants : formes voisines des bandes d'élongation des OH, présence de la bande de déformation de l'eau légère, apparente carbonatation du produit. Entre 1 20 et 650 cm^{-1}, les bandes sont encore plus aplaties que celles d gel à pseudo-boehmite.

Le Gammagel se réhydrate en présence de vapeur d'eau nc saturante, et conduit, après 55 jours, à Al_2O_3, 3,2 H_2O. Il e résulte évidemment un renforcement de la bande de déformatic de l'eau.

Réhydraté ou non, le Gammagel se deutérie et donne, un pe plus lentement que le gel à pseudo-boehmite, un produit fort ment deutérié pour lequel la bande de déformation de l'eau disparu.

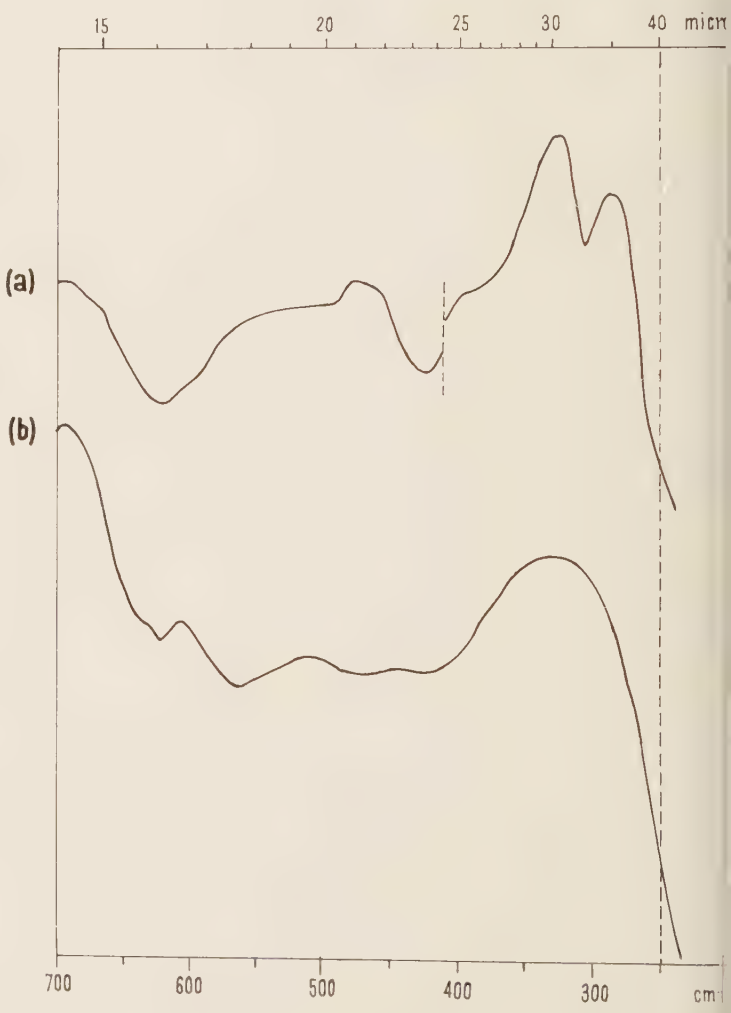
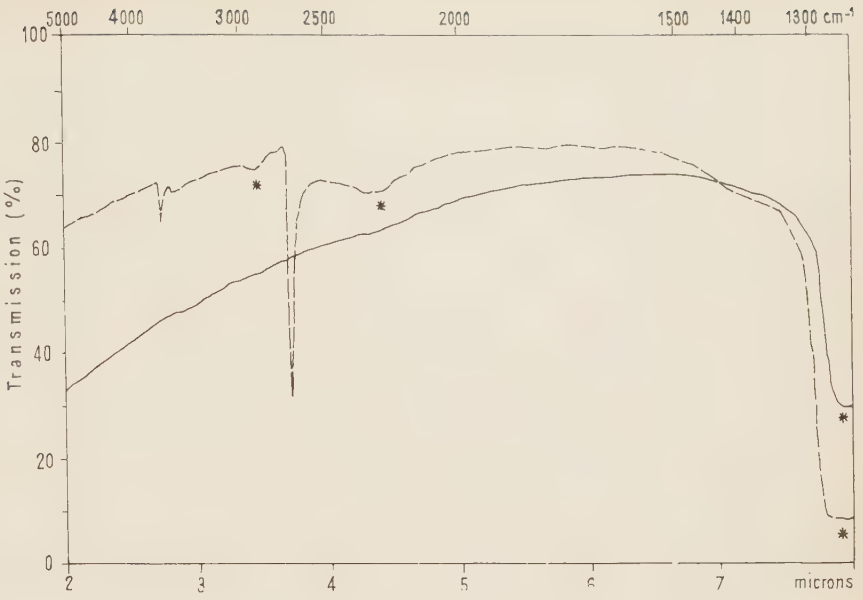


FIG. 58

(a) Diaspore Al_2O_3, H_2O.

(b) Diaspore après 11 jours de deutériation

FIG. 59



——— Oxyde de calcium Ca O
– – – – – Deuteroxyde de calcium $Ca(OD)_2$

A.2 - ESSAIS SUR LA CHAUX

A.2.1. - Oxyde de calcium.

(Voir les figures 59 et 61.)

Les bandes de l'oxyde de calcium apparaissent en dessous de 650 cm^{-1}. Aux fréquences supérieures, on observe seulement quelques bandes de très faible intensité entre 1 100 et 650 cm^{-1}.

Par action de la vapeur d'eau lourde non saturante, on obtient $Ca(OD)_2$. La bande de valence des OD, très fine, est de forme identique à celle de la bande de valence des OH de $Ca(OH)_2$. La bande, faible mais nette, d'élongation des OH que l'on observe sur le spectre de $Ca(OD)_2$ peut être due à la présence d'environ 0,25 % d'H_2O dans l'eau lourde que nous utilisions. Il est possible que l'eau légère soit fixée plus rapidement que l'eau lourde.

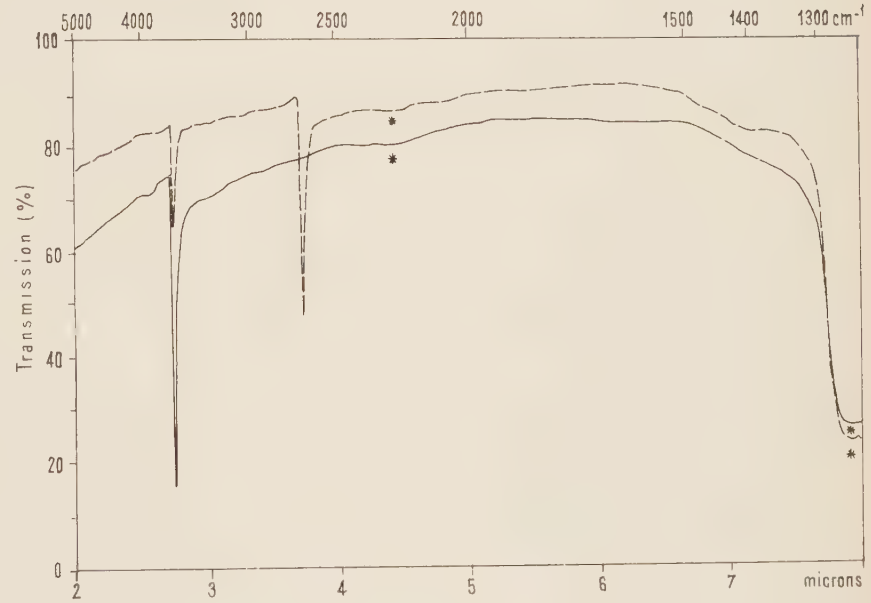
A.2.2. - Hydroxyde de calcium.

(Voir les figures 60 et 61.)

L'hydroxyde de calcium étudié a été obtenu par hydratation d'oxyde de calcium. Le spectre présente une bande de valence des OH très fine à 3 635 cm^{-1} (2,75 μ). Le reste du spectre diffère peu de celui de l'oxyde de calcium ; l'absorption continue augmente en dessous de 700 cm^{-1}.

La deutériation n'est jamais totale : environ 80 % au bout de deux ans, 50 % et 65 % après six jours et deux mois d'échange avec la vapeur d'eau lourde.

FIG. 60



—— Hydroxyde de calcium $Ca(OH)_2$
– – – Hydroxyde de calcium après deutériation à 80% environ

ANNEXE B

ACTION DE COMPOSÉS ORGANIQUES SUR LES ALUMINATES DE CALCIUM

Si l'eau des aluminates pouvait être remplacée par des composés organiques, l'étude de cette substitution apporterait des renseignements sur la nature, zéolitique ou feuilletée, des structures.

Nous avions effectué quelques essais préliminaires sur certains composés les moins hydratés, ce qui paraissait logique si l'on espérait combler les lacunes d'une structure zéolitique. Le résultat de ces essais a été négatif ; on n'a observé aucune fixation de vapeurs de composés organiques sur les aluminates di- et tétracalciques, qu'il s'agisse de l'éther, de l'acétone, du chlorure de méthylène, de l'acétonitrile, de la pyridine ou du méthanol, bien

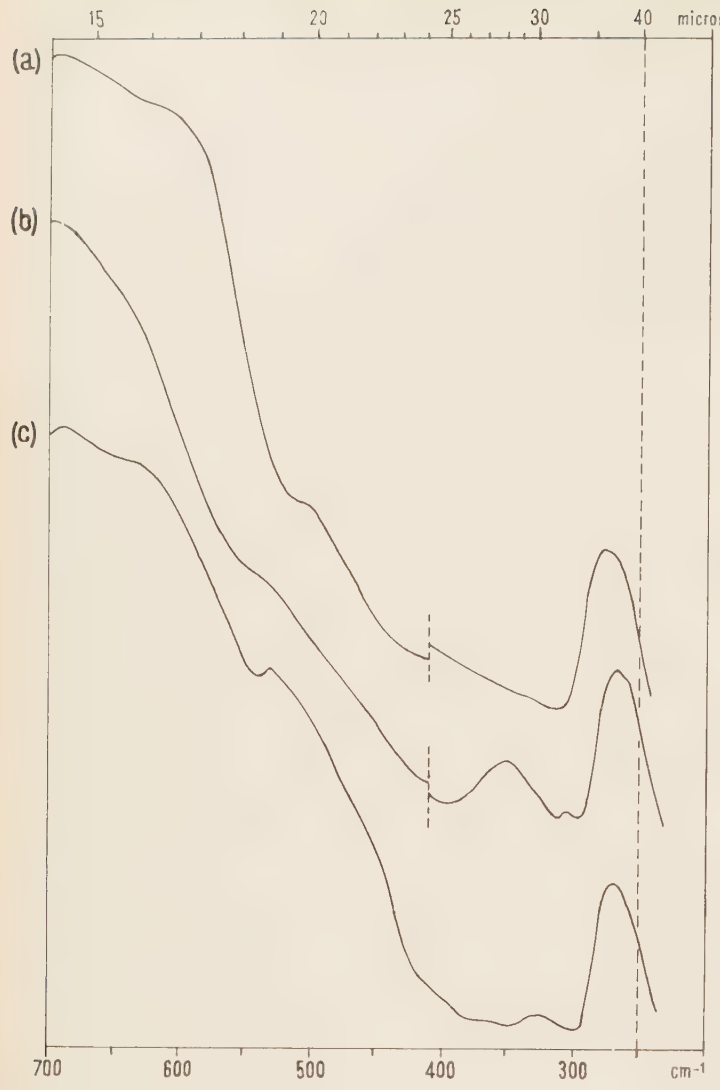


FIG. 61 **Chaux**

(a) Oxyde de calcium CaO

(b) hydroxyde de calcium $Ca(OH_2)$

(c) hydroxyde de calcium après deutériation à 80 % environ.

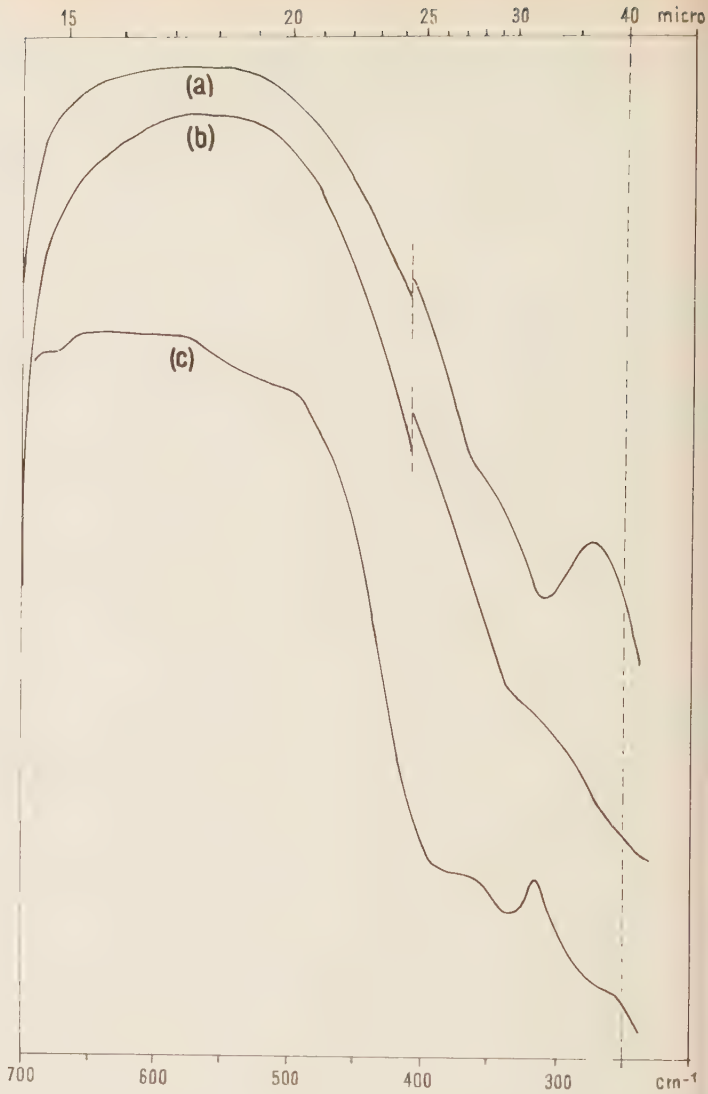


FIG. 62 **Carbonates de calci**

(a) Calcite

(b) Aragon

(c) Vatérit

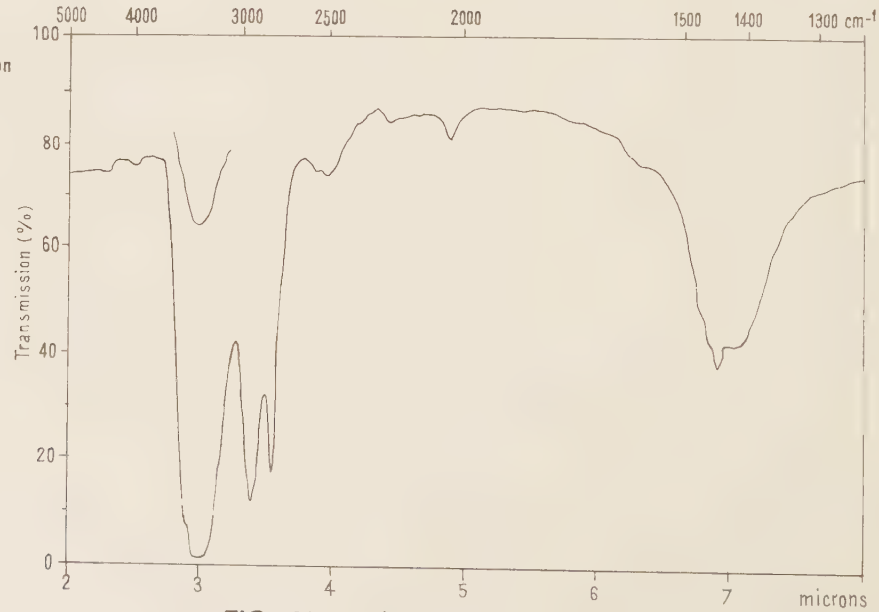


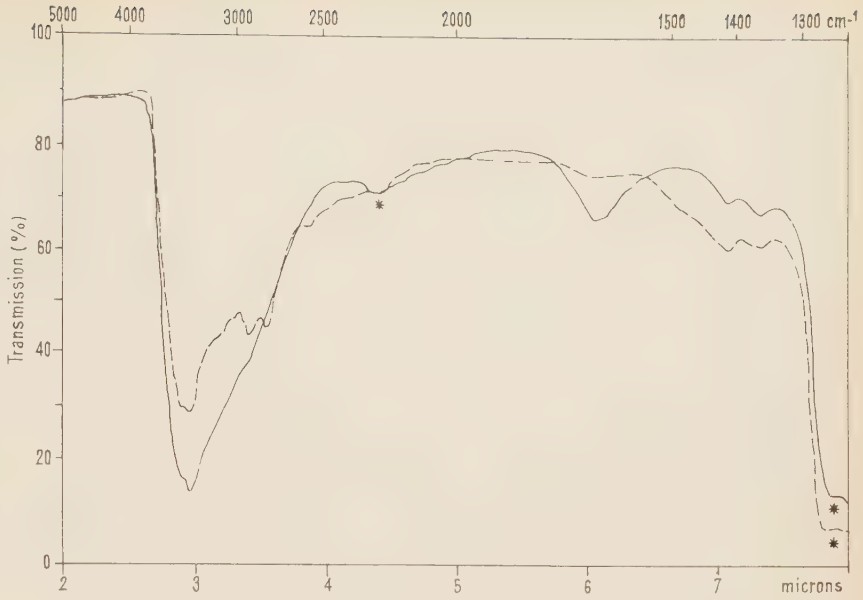
FIG. 63 **Méthanol** (cuve de 7 μ)

FIG. 64

Aluminate monocalcique

——— à 10,5 molécules d'eau

– – – après action du méthanol pendant 12 jours



que les divers essais aient duré jusqu'à près d'un mois.

Après que nous ayons entrepris ces premiers essais, LAVANANT a établi qu'il y avait réaction entre le méthanol et l'aluminate tétracalcique à 11 H_2O (34) : ce dernier fixe d'abord six molécules de méthanol, puis élimine deux molécules d'eau.

Nous avons repris des essais sur les formes les plus hydratées des aluminates mono-, di- et tétracalciques, qui réagissent tous trois en présence de méthanol.

Avec l'aluminate monocalcique, on obtient un produit qui présente les bandes du méthanol, sans changement notable de leur forme ni de celle de la bande d'élongation des OH de l'aluminate. La bande de déformation de l'eau diminue légèrement (*fig. 64 et 68*).

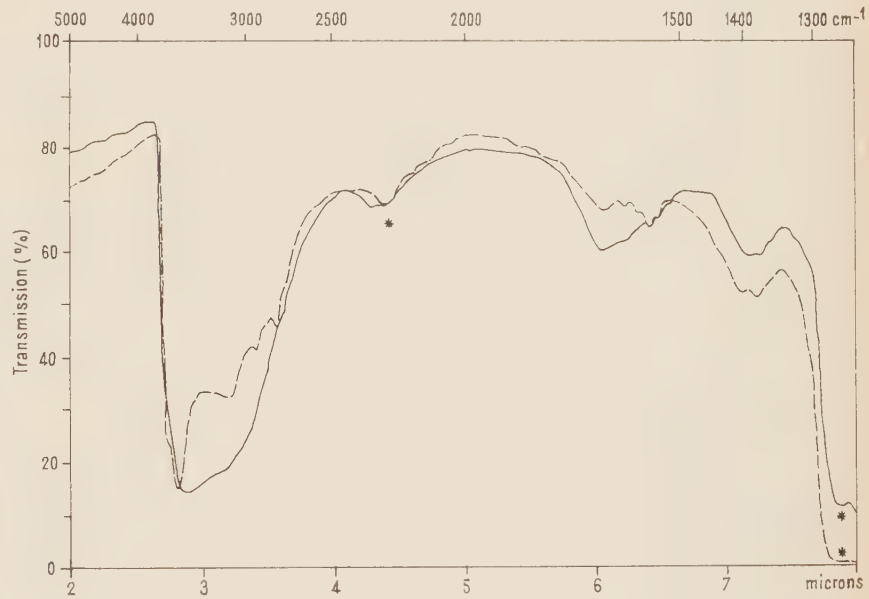
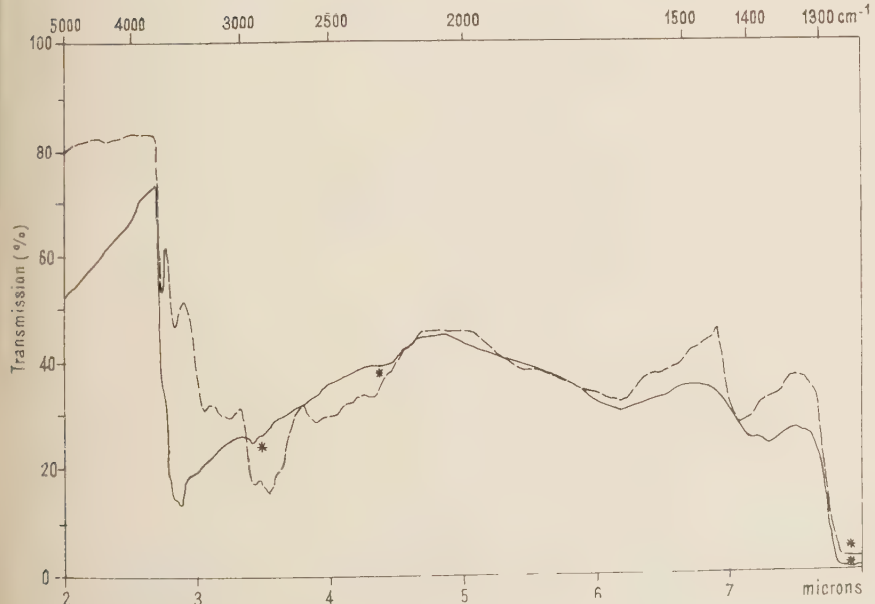


FIG. 65

Aluminate dicalcique

——— à 7,4 molécules d'eau

– – – – après action du méthanol pendant 11 jours



Avec l'aluminate dicalcique (*fig. 65 et 69*), la fixation de méthanol entraîne une diminution de la bande d'élongation des OH dont les maximums se dessinent ; la bande de déformation de l'eau diminue, et les bandes du méthanol sont modifiées.

FIG. 66

Aluminate tétracalcique

——— à 12,5 molécules d'eau

– – – – – après action du méthanol pendant 14 jours.

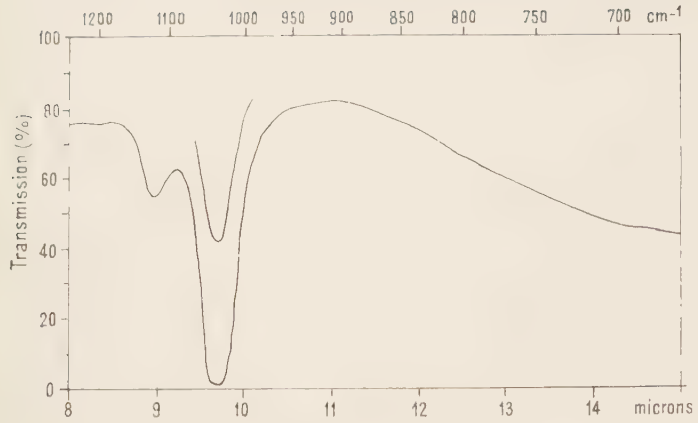
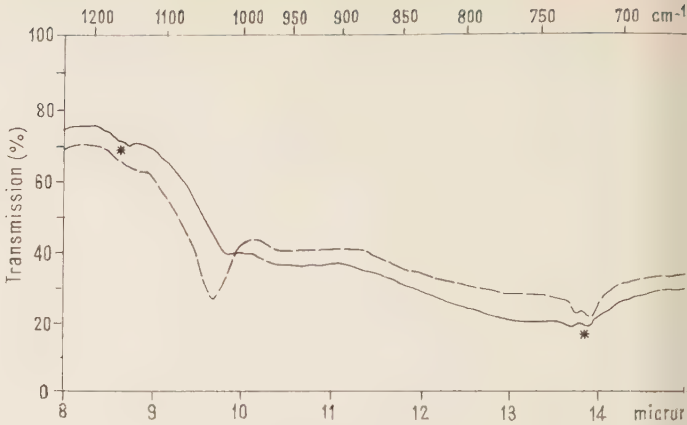


FIG. 67 **Méthanol** (Cuve de 7μ)

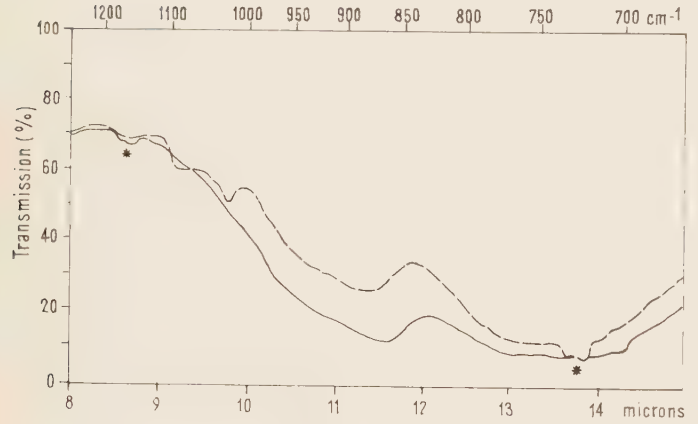


Aluminate monocalcique

—— à 10,5 molécules d'eau

– – – – après action du méthanol pendant 12 jours

FIG. 68

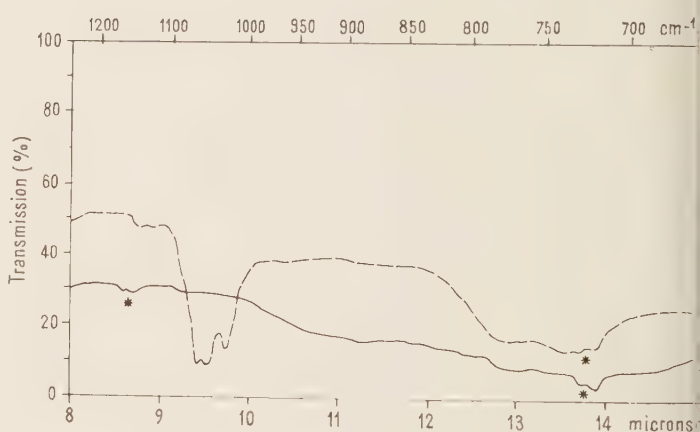


Aluminate dicalcique

—— à 7,4 molécules d'eau

– – – – après action du méthanol pendant 11 jours

FIG. 69



Aluminate tétracalcique

—— à 12,5 molécules d'eau

– – – après action du méthanol pendant 14 jours

FIG. 70

Enfin, dans le cas de l'aluminate tétracalcique (*fig. 66 et 70*) on observe des modifications importantes du spectre; la bande de valence des OH diminue d'intensité et des maximums accusés apparaissent. La bande de déformation de l'eau est peu modifiée et les bandes du méthanol sont nettement différentes de celles du produit pur. Les liaisons hydrogène sont d'une intensité comparable à celle qu'elles présentent dans l'hydrate initial, puisque l'on constate, comme avec C_4AH_{13}, que la bande de déformation de l'eau, très large, rejoint la bande d'élongation des OH. Après trente minutes de séjour sous une pression de 2.10^{-4} mm d mercure, les bandes du méthanol subsistent dans le produit d réaction aluminate-méthanol.

La fixation de méthanol sur l'aluminate tétracalcique est don très énergique, et le méthanol se comporte en déshydratant vis-à vis de ce composé, comme vis-à-vis des aluminates mono- et dical ciques, ce qui implique que l'énergie de fixation du méthanc est supérieure à l'énergie de fixation d'une partie au moins d l'eau moléculaire.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1) R. ALEGRE : *Rev. Mat. Constr.*, 1962, n° 566, 301.
Publ. techn. CERILH, n° 134.

2) G. ASSARSSON : *Sveriges geologiska Undersökning,* 1936, *30,* série C, n° 399.

3) P. BARRET et M.H. GRANGE : *C.R. Acad. Sci.,* 1963, *257,* 2492.

4) P. BARRET, F. LAVANANT et R. RABOT, *C.R. Acad. Sci.,* 1961, *252,* 3057.

5) G.E. BESSEY : *Symposium sur la Chimie du Ciment,* Stockholm, 1938.

6) F. BRANDENBERGER : *Schweiz. miner. petrogr. Mitt.*, 1933, *13,* 569.

7) E. BRANDENBERGER : *Schweiz. Archiv.*, 1936, *2,* 45.

8) A. BRANISKI : *Zement-Kalk-Gips,* 1965, *18,* (4), 164.

9) J. BROCARD : *Ann. Inst. techn. Bât. Trav. publ.*, 1948, n° 12.

10) R.A. BUCHANAN, H.H. CASPERS et J. MURPHY : *Appl. Opt.*, 1963, *2,* (11), 1147.

11) W. BUSSEM : *Symposium sur la Chimie du Ciment,* Stockholm, 1938.

12) F.G. BUTTLER : *Thèse Aberdeen,* 1958.

13) F.G. BUTTLER, L.S. DENT GLASSER et H.F.W. TAYLOR : *J.* amer. ceram. Soc., 1959, *42,* (3), 121.

14) F.G. BUTTLER et H.F.W. TAYLOR : *J. chem. Soc.,* 1958, 2103.

15) E.T. CARLSON : *J. Res. nation. Bur. Stand.*, 1957, *59,* (2), 107.

16) E.T. CARLSON : *J. Res. nation. Bur. Stand.*, 1958, *61,* (1), 1.

17) CIMENTS LAFARGE : *Lab. Central, Centre de La Jonchère,* Communication personnelle.

18) C. COHEN-ADDAD, P. DUCROS, A. DURIF, E.F. BERTAUT et A. DELAPALME : *J. Phys.*, 1964, *25,* 478.

19) J. D'ANS et H. EICK : *Zement-Kalk-Gips,* 1953, *6,* (6), 197.

20) L.S. DENT : *Thèse Aberdeen,* 1957.

21) W. DOSCH et H. ZUR STRASSEN : *Zement-Kalk-Gips,* 1965, *18,* (5), 233.

22) G. EMSCHWILLER, L. HENRY, R .RABOT et M.T. MOUNIER : *J. Chim. phys.*, 1962, *59,* (4), 419.

23) G. EMSCHWILLER, L. HENRY, C. TROYANOWSKY et J. VOLANT : *C.R. Acad. Sci.*, 1964, *259,* 1329.

24) E.P. FLINT, H.F. Mc. MURDIE et L.S. WELLS : *J. Res. nation. Bur. Stand.*, 1941, *26,* 13.

25) L. FORSEN : *Zement,* 1933, *22,* (6), 73, (7), 87, (8), 100.

26) L.D. FREDERICKSON Jr. : *Anal. Chem.*, 1954, *26,* (12), 1883.

27) E. HARTERT et O. GLEMSER : *Z. Elektrochem.*, 1956, *60,* 746.

28) F.E. JONES : *Compte rendu du 4e Symposium international sur la Chimie du Ciment,* Washington 1960.

29) F.E. JONES et M.H. ROBERTS : *Build. Res. Station,* 1960, Note n° E 965.

30) KOBERICH : *Conférence Univ.,* Berlin, 1934.

31) V.A. KOLESOVA : *Opt. i Spektr.*, 1959, *6,* 38.

32) V.A. KOLESOVA et YA. I. RYSKIN : *Opt. i Spektr.*, 1959, *7,* 261.

33) F. LAVANANT : *C.R. Acad. Sci.*, 1962, *255,* 1397.

34) F. LAVANANT : Thèse d'Ingénieur-Docteur, Dijon, 1963.

35) F. LAVANANT et P. BARRET : *C.R. Acad. Sci.*, 1962, *255,* 1122.

36) F.M. LEA : The Chemistry of Cement and Concrete, *Edward Arnold LTD (Editeurs)*, Londres, 1956.

37) J. LECOMTE : *Handbuch der Physik, S. Flügge (Editeur)*, Berlin, 1958, *26,* 703.

38) H. LEHMANN et H. DUTZ : *Tonind. Ztg.*, 1959, *83,* (10), 219.

39) H. LEHMANN et H. DUTZ : *Compte rendu du 4e Symposium international sur la Chimie du Ciment,* Washington, 1960.

40) W.F. LIBBY : *J. chem. Phys.*, 1943, *11,* (3), 101.

41) P. LONGUET : *Compte rendu du 3e Symposium international sur la Chimie du Ciment,* Londres, 1952.

42) P. LONGUET : *Rev. Mat. Constr.* 1960, n° 538-539, 183.

43) A.J. MAJUMDAR et R. ROY : *J. amer. ceram. Soc.*, 1956, *39,* (12), 434.

44) J. MERING : Communication personnelle.

45) M. PARODI : *C.R. Acad. Sci.*, 1937, *204,* 1111.

46) A. PERCIVAL : Thèse Aberdeen, 1960.

47) A. PERCIVAL et H.F.W. TAYLOR : *J. chem. Soc.*, 1959, 2629.

48) G.C. PIMENTEL et A.L. Mc CLELLAN : The hydrogen bond, *W.H. Freeman and Co (Editeurs)*, San Francisco, 1960.

49) R. RABOT et M.T. MOUNIER : Rev. Mat. Constr., 1961, n° 554, 449.
Publ. techn. CERILH, n° 123.

50) D.A. RAMSEY, *J. amer. chem. Soc.* 1952, *74,* (1), 72.

51) M.H. ROBERTS : *J. appl. Chem.*, 1957, *7,* 543.

52) R. SALMONI : *Gazz. chim. ital.*, 1934, *64,* 719.

53) G. SCHIPPA : *Ric. sci.*, 1958, *28,* (10), 2120.

54) S.J. SCHNEIDER : *J. amer. ceram. Soc.*, 1959, *42,* (4), 184.

55) P. TARTE : *Silicates industriels,* 1963, *28,* 345.

56) P. TARTE : *Rev. Chim. min.*, 1964, *1,* (3), 425.

57) T. THORVALDSON, N.S. GRACE et V.A. VIGFUSSON : *Canad. J. Res.*, 1929, *1.* 201.

58) C.E. TILLEY, H.D. MEGAW et M.H. HEY : *Min. Mag.*, 1934, *23.* (146), 607.

59) A. TRAVERS : *Symposium sur la Chimie du Ciment,* Stockholm, 1938.

60) R. TURRIZIANI et G. SCHIPPA : *Ric. sci.*, 1956, *26,* (9). 2792.

61) R. WEISS, D. GRANDJEAN et J.L. PAVIN : *Acta crystallogr.*, 1964, *17,* 1329.

62) L.S. WELLS, W.F. CLARKE et H.F. Mc. MURDIE : *J. Res. nation. Bur. Stand.* 1943,*30,* 367.

63) K.A. WICKERSHEIM et G.K. KORPI : *J. chem. Phys.*, 1965, *42,* (2), 579

64) N. YANNAQUIS : *Compte rendu du 3e Symposium international sur la Chimie du Ciment,* Londres, 1952.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté :

L'EFFET RAMAN STIMULÉ : DONNÉES EXPÉRIMENTALES.

Vu et Permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

JEAN ROCHE

Vu et approuvé :

Paris, le 16 Novembre 1967

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

MARC ZAMANSKY

IMPRIMERIE CENTRALE
DE L'ARTOIS - ARRAS
2, rue Sainte-Marguerite